N° d'ordre : 139

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Jean LABAT

1re Thèse - Contribution à l'étude des hydroxydes de nickel.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 Février 1965, devant la Commission d'Examen

M. ROUSSET, Profcsseur . . . . . PRÉSIDENT

M. PACAULT, Professeur . . . . . } EXAMINATEURS

M. HAGENMULLER, Professeur . . . . . } EXAMINATEURS

M. LAURENT, Docteur ès Sciences Physiques . } EXAMINATEURS

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

N° d'ordre : 139

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Jean LABAT

1re Thèse - Contribution à l'étude des hydroxydes de nickel.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 5 Février 1965, devant la Commission d'Examen

M. ROUSSET, Profcsseur	PRÉSIDENT
M. PACAULT, Professeur	EXAMINATEURS
M. HAGENMULLER, Professeur	
M. LAURENT, Docteur ès Sciences Physiques .	

1965

UNIVERSITE
DE
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire M. BRUS

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE Recteur honoraire de l'Académie de CAEN.
M. KASTLER Professeur à la Sorbonne.
M.QUELET Professeur à la Sorbonne.
M. PISOT Professeur à la Sorbonne.
Mlle. JOSIEN Professeur à la Sorbonne.

Professeurs

M. DANGEARD ..... Botanique
M.GENEVOIX..... Chimie biologique et Physique végétale
M.MILLOUX..... Calcul infinitésimal
M.CAU..... Physique expérimentale
M. BRUS..... Chimie
M.AVEL..... Zoologie et Physiologie animale
M. ROUSSET..... Physique générale
M. ROGER..... Mécanique rationnelle
M.WEILL..... Anatomie comparée et Embryogénie
M. DUFRESNOY..... Mathématiques générales
M.LAFON..... Physiologie générale
M.BOUNHIOL..... Biologie animale
M. SERVANT..... Physique
M.CALAS..... Chimie organique
M.GAY..... Minéralogie
M. LAMARE..... Géologie (remplacé par M.EMBERGER)
M. PACAULT..... Chimie physique
M. SCHOELLER..... Géologie
M.DAVID..... Biologie végétale
M. COLMEZ..... Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR..... Biologie animale

M. VIGNEAUX..... Géologie

M. PANOUSE..... Zoologie(détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. RIBEREAU-GAYON.....Oenologie et chimie agricole

M. RISS.....Mathématiques

M. GUIZONNIER.....Physique

M. DIEUZEIDE.....Biologie générale

M. HAGET.....Zoologie expérimentale

M. SEMIROT..... Astronomie

M. CHASTEL..... Physique nucléaire

M. HAGENMULLER.....Chimie minérale

M. ALLARD.....Chimie

M. CREAC'H .....Biologie animale S.P.C.N.

M. LOUDETTE.....Mécanique physique

M. PATY.....Chimie

M. BORDES..... Préhistoire

M. SECHET..... Botanique

M. LAFARGUE.....Physique (C.S.U. de Pau)

M. BAGANAS..... Mathématiques

M. VALENTIN.....Radioélectricité

M. ENNOUCHL.....Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. EYME.....Botanique

M. FRAINNET.....Chimie organique

M. RUAMPS..... Physique électronique

M. DESCHAMPS.....Chimie (C.S.U. de Pau)

M. HOARAU.....Chimie physique

M. LALANDE.....Chimie appliquée

M. MARCHAND.....Chimie

Mme. TISON.....Calcul des probabilités

M. GOTTIS..... Géologie approfondie

M. LEMANCEAU.....Chimie

M. CLASTRE.....Cristallographie physique

M. BLONDEL..... Mathématiques

M. SOURISSEAU.....Chimie M.P.C.-S.P.C.N.

M. JOUSSOT-DUBIEN.....Chimie S.P.C.-S.P.C.N.

M. MAYER.....Physique (C.S.U. de Pau)

Mlle. FAURE-MURET.....Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)

Mlle.LAFFITTE.....Physique M.G.P.

M. ROCH..... Physique

M. LOCHET..... Physique

M. VALADE..... Chimie organique

M. VINDT..... Biologie végétale

M. REGNIER..... Mathématiques

M. DESTRIAU.....Chimie

M. PETIT..... Physique corpusculaire

M. CLIN..... Géologie

M. BARAUD..... Chimie biologique

M. EMBERGER..... Géologie

M. CARDO..... Psychophysiologie

M. SIMONOFF.....Chimie physique

M. BOTHOREL..... Chimie

M. CHARRU..... Physique M.P.C.

Maître de conférences honoraire

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences

M. BONASTRE.....Chimie (C.S.U. de Pau)

M. LASCOMBE.....Chimie

M. RIMPAULT..... Mathématiques

M. VINH MAU..... Physique théorique

M. BARETS.....Biologie animale

M. GROMB..... Chimie (C.S.U. de PAU)

M. METTETAL..... Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. BELLON..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M HARDY..... Chimie

M. BERTHE..... Mathématiques (C.S.U. de Pau)

Mme. VINH MAU..... Physique théorique

M. BOUSSEAU..... Physique

M. RIBEREAU-GAYON..... Chimie organique

Pascal

M. DUBOST..... Physique (C.S.U. de Pau)

M. DUPUY..... Physique (C.S.U. de Pau)

M. MENRATH..... Physique

Conseiller administratif

M. LLORENS

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur A. PACAULT

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux sous la direction de monsieur le Professeur PACAULT. Nous lui devons d'avoir entrepris ce travail, et nous sommes heureux de lui exprimer notre respectueux attachement, et de lui manifester notre plus vive reconnaissance pour les encouragements, les conseils, les critiques bienveillantes dont il n'a cessé de nous faire bénéficier.

Monsieur le Professeur ROUSSET a bien voulu accepter la présidence du jury de cette thèse ; nous le prions d'agréer l'expression de notre respectueuse gratitude.

Nous prions également monsieur le Professeur HAGENMULLER qui a bien voulu participer au jury de cette thèse, d'accepter nos très vifs et respectueux remerciements.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à la Société des Accumulateurs Fixes et de Traction pour son aide matérielle. Que monsieur DESCHAMPS, son Administrateur Directeur Général, monsieur MAGNE, son Directeur Général qui nous a fait l'honneur de venir juger ce travail, et monsieur LAURENT, son Directeur Scientifique qui, par ses conseils éclairés et amicaux, a pris une part active à cette étude, trouvent ici le témoignage de notre gratitude.

Nous remercions enfin très amicalement tous les membres du laboratoire, ainsi que ceux du laboratoire de Recherches Fondamentales de la SAFT à Romainville, en particulier monsieur MORIGNAT, pour leur précieuse collaboration.

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES HYDROXYDES DE NICKEL

INTRODUCTION

MISE AU POINT

SUR LA PREPARATION ET LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES OXYDES SUPERIEURS DE NICKEL

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1963, p. 1253.

MISE AU POINT

SUR LA PRÉPARATION ET LES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DES OXYDES SUPÉRIEURS DE NICKEL,

par Jean LABAT.

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*]

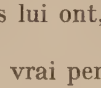
SOMMAIRE

La chimie des oxydes et hydroxydes supérieurs de nickel et leur comportement électrochimique en solution alcaline ont fait l'objet de nombreuses recherches souvent contradictoires; cet exposé fait apparaître les profondes divergences qui subsistent encore entre les auteurs quant à la formule et aux propriétés de ces oxydes.

Étude des oxydes préparés par voie humide.

Depuis plus d'un siècle, on a remarqué que l'action, en solution alcaline, de certains oxydants tels que les hypochlorites, hypobromites et persulfates alcalins, le chlore et le brome, sur une solution nickeleuse ou sur une suspension de $Ni(OH)_2$ provoquait la formation d'un précipité noir auquel on a attribué la formule de sesquioxyde Ni_2O_3 hydraté ([1] à [13]). Certains auteurs ([9, 11]) prétendaient avoir obtenu quantitativement le sesquioxyde et recommandaient même la méthode pour un dosage iodométrique du nickel ; d'autres précipitaient un peroxyde de composition variable, Ni_4O_7 ([3]) ou Ni_3O_5 ([8, 13]) pouvant se réduire en Ni_3O_{11}, 9 H_2O ([8]) par lavage et séchage, ce qui paraissait indiquer l'existence d'un peroxyde NiO_2 mélangé à Ni_2O_3.

Bellucci et Clavari ([14]) reprirent systématiquement toutes les méthodes admises pour la préparation du sesquioxyde en faisant varier les différents paramètres : nature et concentration de l'oxydant, température et durée de la précipitation, nature, durée et température du séchage. Le rapport O/Ni des produits non séchés variait de 1,2 à 1,9 sans jamais correspondre exactement à 1,5 (Ni_2O_3) et diminuait régulièrement au cours de la dessiccation sans marquer de point d'arrêt pour les compositions Ni_2O_3 ou Ni_3O_4. Ils en conclurent donc que les oxydes préparés par voie humide sont des mélanges d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ et d'oxyde de nickel tétravalent hydraté NiO_2, xH_2O très instable où l'oxyde Ni_2O_3 ne peut se trouver qu'en très faible proportion comme produit intermédiaire d'oxydation. Ils réussirent à isoler à 0 °C un oxyde noir ayant la formule $NiO_{1,907}$ qui, en suspension dans l'eau additionnée d'acide sulfurique met en liberté l'iode de l'iodure de potassium, décolore de petites quantités de permanganate mais ne provoque pas la formation d'eau oxygénée.

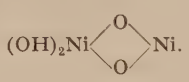
A la suite de ces travaux, Pellini et Meneghini ([15]), reprenant une réaction précédemment étudiée par Schonbein ([16]), étudièrent l'influence de H_2O_2 sur $Ni(OH)_2$ ou sur une solution alcoolique de $NiCl_2$ à très basse température. Par précipitation à l'aide d'une solution de potasse alcoolique et lavage à l'alcool éthéré, ils ont obtenu un peroxyde de couleur vert-gris pour lequel la détermination du rapport O/Ni a donné comme valeur maximale 1,98. Ce composé plus stable que le peroxyde noir de Bellucci possède en outre la propriété de former de l'eau oxygénée par addition d'acide sulfurique dilué ; les auteurs lui ont, en conséquence, attribué la formule d'un vrai peroxyde de nickel  réservant la formule au composé de Bellucci qui, d'autre part, au contact de H_2O_2 est susceptible de donner une petite quantité de peroxyde vrai. L'hypothèse de l'existence de ces 2 isomères a été examinée successivement par Tanatar ([17]), Tubandt et Riedel ([18]), Clark, Asbury et Wick ([19]) et Krepelka et Blabodil ([20]) sans apporter toutefois de conclusions définitives à ce sujet.

Howell ([21]) détermina la composition des préci-

pités formés par action d'hypochlorite de sodium et de calcium sur les solutions alcalines de sulfate de nickel en fonction de l'alcalinité et de la température du milieu et étudia la cinétique de décomposition des produits obtenus au sein de la liqueur-mère à différentes températures ; il mit ainsi en évidence l'effet stabilisant de l'alcali alors que la vitesse de décomposition croît avec la température ; il a également montré que l'hydroxyde de nickel est oxydé simultanément en sesquioxyde et peroxyde, leur proportion dépendant des conditions de préparation et que le sesquioxyde n'est pas un composé intermédiaire dans la formation ou la décomposition du peroxyde comme l'avait pensé Bellucci [14].

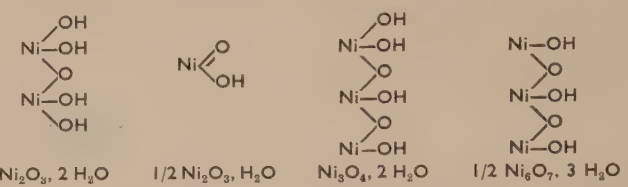
A l'opposé de Howell, Huttig et Peter [22], par oxydation à 0 °C d'une solution nickeleuse par une solution fortement alcaline d'hypobromite de sodium, obtinrent des précipités répondant exactement à la formule d'un sesquioxyde hydraté dont la teneur en eau varie avec le séchage. La déshydratation isobare conduirait, après élimination d'une grande quantité d'eau retenue par capillarité, à l'obtention de Ni_2O_3, H_2O dont l'existence est également confirmée par les diagrammes de rayons X ; ce monohydrate peut également être obtenu en chauffant les préparations précédentes en suspension dans l'eau à l'autoclave à 200 °C et il se décompose sous une pression de 10 mm Hg à 138 °C en NiO, H_2O et O_2.

Goralevich [23], par oxydation de $Ni(OH)_2$ par Br_2 ou $Cl_2 + NaOH$ a préparé $H_2Ni_2O_4$, nH_2O, $H_4Ni_2O_5$, nH_2O, $H_4Ni_3O_6$, nH_2O et $H_2Ni_3O_5$, nH_2O auxquels il donne une formule structurale dérivant de l'hydroxyde de nickel tétravalent $Ni(OH)_4$ où le nickel a tendance à remplacer l'hydrogène et attribue ainsi au premier composé la formule



Par la suite, Le Blanc et Muller [24] ont précipité un oxyde noir instable de composition NiO, xO, yH_2O où x peut atteindre 0,75, mais ils ne purent pas, par décomposition isotherme, observer de pression définie de dissociation de O_2 ou H_2O et ne détectèrent, par diffraction aux rayons X que les raies de NiO ; ils en conclurent par conséquent à l'absence d'oxydes supérieurs de nickel chimiquement définis.

A la même époque et en totale contradiction avec les auteurs précédents, Cairns et Ott [25] ont analysé chimiquement et par diffraction aux rayons X les composés obtenus par oxydation à différentes températures d'une solution de nitrate de nickel par une solution alcaline d'hypobromite, ainsi que les produits résultant d'un traitement à l'autoclave ou d'un séchage à différentes températures ; ils isolèrent ainsi les oxydes Ni_2O_3, $2H_2O$, Ni_2O_3, H_2O, Ni_3O_4, $2H_2O$ et Ni_6O_7, $3H_2O$ qui ne sont pas des hydrates réels et auxquels ils attribuent les formules suivantes :



Ces résultats furent mis en doute par Le Blanc et Mœbius [26].

François et Delwaulle [27] ont ensuite étudié l'oxydation de $Ni(OH)_2$ par une solution basique de persulfate de sodium et, comme Howell [21], ils constatèrent que le rapport O/Ni croît avec la concentration de NaOH et de $S_2O_8Na_2$ de 1,5 à 1,8. Ils en déduisirent, en conséquence que $Ni(OH)_2$ est d'abord quantitativement oxydé en Ni_2O_3, ce dernier étant ensuite oxydé à un degré plus élevé sans doute avec formation de NiO_2 ; ce mélange de Ni_2O_3 et de NiO_2 maintenu dans l'eau à une température inférieure à 40 °C se réduit en Ni_3O_4 qui se décompose lui-même en $Ni(OH)_2$ à une température plus élevée.

Contrairement aux résultats précédents, Dede et Zieriacks [28], faisant varier les conditions de précipitation des oxydes de nickel avec du persulfate de potassium pensent que le peroxyde NiO_2 ne se forme pas au cours de la réaction et attribuent le léger excès d'oxygène par rapport à la teneur correspondant au sesquioxyde à l'adsorption sur le précipité d'oxygène produit par la décomposition catalytique du persulfate.

Pesin, Andreeva, Moreno et Schmanzar [29], dans un travail comparable à celui d'Howell [21], étudièrent l'influence de la concentration de l'oxydant (ClONa), de la nature et de la concentration de la liqueur précipitante (NaOH ou CO_3Na_2), de la température de réaction et du lavage du précipité sur le pouvoir oxydant du produit obtenu mais ne précisèrent pas la nature des oxydes présents.

Besson [30, 31] par précipitation et oxydation simultanées d'une solution de sulfate de nickel par des solutions de persulfate, hypochlorite, hypobromite et hypoiodite ainsi que par l'eau oxygénée, l'oxygène et l'ozone a mis en évidence Ni_3O_4 et Ni_2O_3 qu'il considère comme des oxydes salins $NiO_2 — 2NiO$ et $NiO_2 — NiO$. L'oxydation est quantitative jusqu'au stade du sesquioxyde et ce dernier est pratiquement stable à température ordinaire dans la liqueur-mère à condition d'avoir été préparé par addition d'une solution nickeleuse à une solution alcaline de l'oxydant, sinon il retourne à l'état de Ni_3O_4, celui-ci étant toujours stable quel que soit le mode de préparation utilisé. En appliquant la méthode calorimétrique de Mondain-Monval et Paris [32], il trouva que, dans tous les cas, le produit primaire formé est NiO_2 qui, très instable dans l'eau, se décompose rapidement pour donner Ni_2O_3, ce der-

nier se décomposant lui-même mais plus lentement en Ni_3O_4. Par diffraction aux rayons X, il ne réussit à mettre en évidence qu'un petit nombre de raies de faible intensité attribuables à Ni_3O_4 et nettement distinctes de celles de $Ni(OH)_2$ et NiO ; par contre, il ne put obtenir de spectre de Ni_2O_3.

L'étude calorimétrique de la précipitation et de la stabilité de ces composés reprise par Glemser et Einerhand [33] a donné des résultats analogues à ceux de Besson mais ces auteurs apportent en outre une contribution fondamentale à la connaissance des structures déduites par diffraction aux rayons X de α-NiOOH, β-NiOOH et $Ni_3O_2(OH)_4$ obtenus par précipitation de solutions de nickelocyanure de potassium ou de nitrate de nickel respectivement par des solutions de persulfate et d'hypobromite. Ces résultats furent confirmés et complétés par Feitknecht, Christen et Studer [34] et un article récent de Bode [35] fait la synthèse de nos connaissances actuelles sur la structure des oxydes supérieurs de nickel. Signalons également les études discordantes des courbes d'absorption aux rayons X effectuées successivement par Cairns et Ott [36], Cauchois [37], Vainshtein [38], Hanson et Milligan [39] et Tsutsumi [40].

Enfin, certains auteurs ont séparé par électrolyse des dépôts d'oxydes de nickel : ainsi, Wernicke [41] obtint, par précipitation anodique d'une solution alcaline de tartrate de nickel et de potassium, un composé qui, après lavage et séchage sous vide, correspondait à Ni_2O_3, 2 H_2O ; Bellucci et Clavari [14] par électrolyse d'une solution de sulfate de nickel en présence de KCl isolèrent des oxydes dont le rapport O/Ni variait de 1,52 à 1,56 ; Rollet [42], mettant au point une méthode d'analyse électro-chimique des degrés d'oxydation, mit en évidence les oxydes NiO_2, Ni_2O_3 et NiO auxquels Besson [30, 43], reprenant et complétant ces travaux ajouta Ni_3O_4 ; tous ces oxydes ont été également identifiés par El Wakkad et Emara [44] mais ces derniers pensent que Ni_3O_4 et Ni_2O_3 sont formés à partir d'une réaction secondaire entre les produits anodiques primaires NiO et NiO_2. Haissinsky et Quesney [45] étudièrent les conditions optima pour la préparation de dépôts anodiques de peroxyde de nickel en solution alcaline tamponnée avec l'acide borique et le borate de sodium ; ils déterminèrent également le potentiel électrochimique du peroxyde en milieu basique. Enfin, Glemser et Einerhand [33], par électrolyse d'une solution alcaline de sulfate de nickel et d'acétate de sodium, ont obtenu, suivant la température, β-NiOOH, $Ni_3O_2(OH)_4$, 4 $Ni(OH)_2$ — NiOOH et $Ni(OH)_2$ dont ils ont, d'autre part, donné la structure cristalline ; la confirmation de ces derniers résultats fut apportée par Seiyama, Abo et Sakai [46].

En définitive, si l'existence du bioxyde NiO_2, xH_2O très instable que l'on n'a pu, par suite, ni isoler, ni analyser aux rayons X, reste encore incertaine, la formation de Ni_2O_3, xH_2O (ou NiOOH), Ni_3O_4, 2 H_2O (ou $Ni_3O_2(OH)_4$) et 4 $Ni(OH)_2$. NiOOH semble actuellement bien établie (fig. 1) (tableau I).

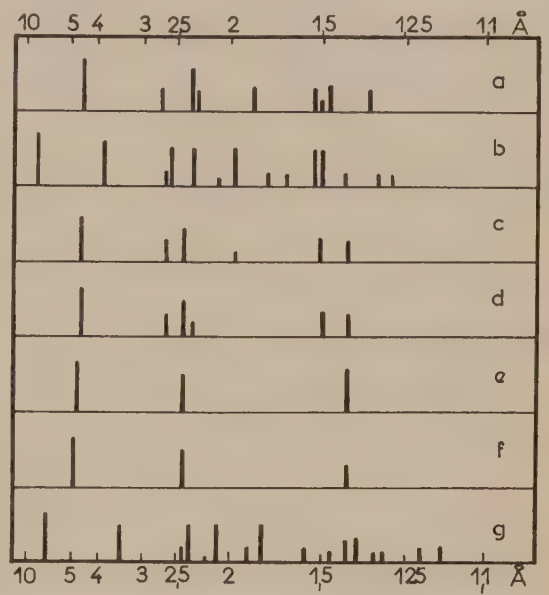


Fig. 1. — Diagrammes de Debye-Scherrer.

a) $Ni(OH)_2$;
b) 4 $Ni(OH)_2$ — NiOOH [33];
c) $Ni_3O_2(OH)_4$ [33];
d) $Ni_3O_2(OH)_4$ [34];
e) β-NiOOH [33];
f) β-NiOOH [30];
g) γ-NiOOH [33].

TABLEAU I

Structures cristallines des hydroxydes de nickel.

Composé	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	
$Ni(OH)_2$	3,14	—	4,65	Hexagonal
	5,45	3,14	4,65	Rhomboédrique
4 $Ni(OH)_2$ — NiOOH.	3,07	—	23,2	[33]
$Ni_3O_2(OH)_4$	3,04	—	14,6	[33]
	4,81	3,00	4,65	[34]
α-NiOOH	2,81	—	8	[33]
β-NiOOH	2,81	—	4,84	[33]
γ-NiOOH	2,82	—	20,65	[33]

TABLEAU II

Tableau récapitulatif des préparations par voie humide.

Modes de préparation	Composés obtenus	Références
$Ni(OH)_2$ ou $CO_3Ni + Cl_2$	Ni_2O_3	(1, 5)
$Ni_{(sol)} + CNK + Cl_2$	Ni_2O_3	(6)
$Ni_{(sol)} + CH_3COONa + ClONa$	Ni_2O_3	(2)
$Ni_{(sol)} + ClONa + NaOH$ (ou CO_3Na_2)	Ni_2O_3	(3, 4, 8, 9, 10)
	Ni_4O_7	(3)
	Ni_3O_5; Ni_3O_{11}, 9 H_2O	(8)
	$NiO_2 + NiO$	(14)
	$NiO_2 + Ni_2O_3 + Ni(OH)_2$	(21)
	Ni_2O_3; Ni_3O_4	(30, 31)
$Ni(CN)_4K_2 + ClONa + NaOH$	Ni_2O_3; Ni_3O_4	(30, 31)
$Ni(OH)_2 + Br_2$ (ou Cl_2) + NaOH	$H_2Ni_2O_4$, nH_2O; $H_4Ni_2O_5$, nH_2O	(23)
	$H_4Ni_3O_6$, nH_2O; $H_2Ni_3O_5$, nH_2O	
$Ni_{(sol)} + KCN + Br_2$	Ni_2O_3	(11)
$Ni_{(sol)} + Br_2 + CO_3Na_2$ (ou CO_3K_2)	Ni_3O_5	(13)
	$NiO_2 + NiO$	(14)
$Ni_{(sol)} + Br_2$ (ou hypobromite) + NaOH (ou KOH)	Ni_2O_3	(7, 10)
	Ni_2O_3, H_2O	(22)
	$NiO_2 + NiO$	(14, 17, 18, 19, 20)
	oxydes non définis	(24)
	Ni_2O_3; Ni_3O_4; Ni_6O_7	(25, 26)
	Ni_2O_3; Ni_3O_4	(30, 31)
	β-NiOOH; $Ni_3O_2(OH)_4$	(33, 34)
$Ni(CN)_4K_2$ + hypobromite + KOH	Ni_2O_3; Ni_3O_4	(30, 31)
$Ni_{(sol)} + Na_2S_2O_8 + NaOH$	$NiO_2 + NiO$	(14)
	$NiO_2 + Ni_2O_3$; Ni_3O_4	(27)
	Ni_2O_3	(28)
	Ni_2O_3; Ni_3O_4	(30, 31)
$Ni(CN)_4K_2 + K_2S_2O_8 + KOH$	α-NiOOH; $Ni_3O_2(OH)_4$	(33)
$Ni(OH)_2 + I_2$ (ou hypoiodite)	$Ni_3O_4 + Ni(OH)_2$	(30, 31)
$Ni(OH)_2 + O_2 + O_3$	$Ni_3O_4 + Ni(OH)_2$	(30, 31)
NiO (ou Ni_2O_3) + H_2O_2	Ni_3O_4	(16)
$Ni(OH)_2$ (ou $Ni_{(sol)}$) + NaOH + H_2O_2	NiO_2	(15, 17, 18, 19, 20)
	$Ni_3O_4 + Ni(OH)_2$	(30, 31)
Électrolyse — Tartrate de Ni et de K	Ni_2O_3, 2 H_2O	(41)
Électrolyse — $SO_4Ni + ClK$	$NiO_2 + NiO$	(14)
Électrolyse — $Ni(OH)_2 + KOH$	NiO_2; Ni_2O_3; Ni_3O_4	(30, 42, 43, 44)
Électrolyse — $Ni_{(sol)}$ + NaOH + borate de Na	NiO_2	(45)
Électrolyse — $SO_4Ni + CH_3COONa$	β-NiOOH; $Ni_3O_2(OH)_4$	(33)
	4 $Ni(OH)_2$ — NiOOH	

Étude des oxydes préparés par voie sèche.

Parallèlement aux travaux effectués par voie humide, de nombreux chercheurs ont essayé d'obtenir des oxydes supérieurs de nickel par voie sèche : là encore, nous constatons de profondes divergences quant aux résultats publiés par les différents auteurs.

Par analogie avec les sels de fer et de manganèse, on a longtemps considéré comme du sesquioxyde anhydre Ni_2O_3 le résidu de la calcination ménagée

du nitrate ou du chlorate de nickel ([47]) ou encore du mélange chlorure de nickel-chlorate de potassium ([48, 49]), tandis que Rose ([50]), par chauffage du carbonate basique de nickel a obtenu Ni_8O_9, H_2O ; mais Richards et Rogers ([51]) ont constaté que le sesquioxyde préparé par voie sèche correspondait à une teneur insuffisante d'oxygène en même temps que des gaz occlus et une petite quantité du composé initial ; Bellucci et Clavari ([14]) ont également montré que toutes ces méthodes donnent exclusivement NiO.

Toutefois, Vaubel ([52]), par évaporation à sec d'une solution de nitrate de nickel dans l'acide nitrique et calcination du résidu au bain d'air vers 300 °C a prétendu obtenir quantitativement le peroxyde NiO_2 à tel point qu'il recommanda ce procédé pour un dosage gravimétrique du nickel ; cette opinion ne fut pas partagée par Moser et Maximowicz ([53]) ; de même, Le Blanc et Sachse ([54]), par calcination du nitrate et du carbonate de nickel dans l'oxygène obtiennent un système de NiO, O actif et H_2O pouvant seulement fournir dans les meilleures conditions 10 % d'un oxyde supérieur ; ils constatèrent également dans les spectres de rayons X des produits obtenus, l'absence de nickel tétravalent et ont conclu à un mélange de NiO et d'oxygène adsorbé ; leur travail a d'ailleurs été confirmé par Hendricks, Jefferson et Schultz ([55]). Certains auteurs l'ont encore considéré comme du sesquioxyde : ainsi, Clark, Asbury, Wick ([19]) et Lunde ([56]), ne trouvant que les raies caractéristiques de NiO, lui attribuent la formule d'un nickelite NiO_2-NiO ; de même, Goralevich ([57]), par chauffage du nitrate ou du carbonate de nickel, de NiO en présence de NO_3K ou de ClO_3K, ou encore par oxydation chimique ou électrochimique croit reconnaître NiO_2, Ni_2O_3, Ni_3O_4 et NiO ainsi qu'un grand nombre d'oxydes intermédiaires (Ni_3O_5, Ni_5O_7, etc...) ; Bogatskii ([58]) prépare aussi Ni_2O_3 par chauffage du nitrate de nickel à 250 °C ; il prétend également obtenir NiO_2 par chauffage à 250-300 °C de $Ni(OH)_2$ sous une pression élevée d'oxygène.

En résumé, on voit que l'existence des oxydes supérieurs anhydres résultant de la calcination modérée du nitrate ou du chlorate de nickel n'est pas encore déterminée avec certitude.

D'autre part, Moissan ([59]) constata que, par chauffage à 190 °C dans une atmosphère d'hydrogène, Ni_2O_3 donnait un oxyde gris de formule Ni_3O_4 ; ce dernier composé est également obtenu par Baubigny ([60]) en faisant passer pendant quelques heures de l'oxygène humide sur du chlorure de nickel chauffé à 440 °C, mais Le Blanc et Sachse ([54]) n'ont pas réussi à le préparer par la même méthode. D'après Wohler et Balz ([61]), l'oxyde NiO chauffé dans l'oxygène à 350-355 °C est transformé en Ni_3O_4 mais ce dernier retourne à la formule NiO à 450 °C, mais Besson ([30]), en accord avec Foote et Smith ([62]) n'a observé aucune modification du réseau cristallin entre 200 et 420 °C.

Dufau ([63]) fut le premier à montrer l'existence de la tétravalence du nickel dans le composé Ni_2O_5Ba (ou $_2NiO_2$, BaO) qu'il a obtenu sous forme de petits cristaux brillants en chauffant au four électrique un mélange de NiO et de baryte anhydre ; Lander et Wooten ([64]) ont été également en présence de nickel tri- et tétravalent avec les composés $Ba_2Ni_2O_5$ et $Ba\,NiO_3$ obtenus par chauffage de NiO et BaO_2. Signalons, à ce sujet, que Hollard ([65]) et Goralevich ([66]) ont mentionné l'existence de composés où le nickel serait hexa- et octovalent ; le premier préparait NiO_4 par électrolyse d'une solution de nickel additionnée de pyrophosphate alcalin et d'acide chromique ; le dernier a décrit les préparations de NiO_4K_2 et NiO_5Ba contestées ensuite par Petrov et Ormont ([67]).

Enfin, à partir du nickel, Dudley ([68]) a obtenu des cristaux noirs correspondant à la formule Ni_3O_4, 2 H_2O en chauffant au rouge pendant 4 à 5 h dans un creuset de nickel un peroxyde alcalin avec du nickel réduit très divisé et en enlevant l'excès basique par un lavage à l'eau après refroidissement. Bellucci et Rubegni ([69]) ont retrouvé par la même méthode des cristaux semblables à ceux de Dudley. Hoffmann et Hiendlmaier ([70]), par combustion du potassium sur une plaque épaisse de nickel et par hydrolyse des produits de réaction isolèrent des cristaux bien définis de Ni_2O_3, 2 H_2O mais dont la formule d'après les auteurs et Bellucci ([69]) doit être celle d'un nickelite de nickel NiO_2, NiO, 2 H_2O. Wallace et Fleck ([71]) ont d'autre part préparé par fusion de NaOH additionnée de Na_2O_2 en présence de nickel un composé cristallisé de formule $Na_2Ni_5O_{13}$. Enfin, Glemser et Einerhand ([33]), par fusion d'un mélange de Na_2O_2 et NaOH dans un creuset de nickel et hydrolyse des produits formés ont obtenu γ-NiOOH et donnent son diagramme de rayons X ; utilisant la même réaction mais par un procédé différent, Dyer, Borie et Smith ([72]) ont préparé plusieurs sels alcalins du type $MeNiO_2$ (Me étant un atome alcalin) donnant par hydrolyse γ-NiOOH et $Ni(OH)_2$.

En conclusion, on constate que, si l'existence des oxydes supérieurs de nickel anhydres est encore douteuse, elle semble, par contre, bien établie lorsque ceux-ci sont hydratés ou en combinaison avec les oxydes alcalins ou alcalino-terreux.

Comportement électrochimique des oxydes de nickel.

L'étude chimique des peroxydes de nickel a été complétée par une étude électrochimique très impor-

TABLEAU III

Tableau récapitulatif des préparations par voie sèche.

Modes de préparation	Composés obtenus	Références
Chlorate de nickel (décomposition)	Ni_2O_3	(47)
	NiO	(14)
Chlorure de nickel + chlorate de potassium (décomposition)	Ni_2O_3	(48, 49)
	NiO	(14)
Carbonate (basique) de nickel, décomposition	Ni_3O_9, H_2O	(50)
	$NiO + O_2 + H_2O$	(54)
	NiO	(14)
Nitrate de nickel (décomposition)	NiO_2	(52)
	Ni_2O_3	(19, 56, 58)
	$NiO + O + H_2O$	(54)
	NiO	(14)
$Ni(OH)_2 + O_2$	NiO_2	(58)
$Ni_2O_3 + H_2$	Ni_3O_4	(59)
Cl_2Ni, 6 $H_2O + O_2$	Ni_3O_4	(60)
$NiO + O_2$	Ni_3O_4	(61)
	NiO	(30, 62)
Électrolyse : pyrophosphate de sodium (électrodes en Ni)		
Électrolyse : $CO_3K_2 + ClNa + Ni(OH)_2$		
Cl_2Ni + Acide de Caro + KOH	NiO_2; Ni_2O_3; Ni_3O_4; NiO	(57)
$NiO + NO_3K$ ou ClO_3K	Ni_2O_2; Ni_5O_7; Ni_6O_{11}, etc...	
$(NO_3)_2Ni$, 6 H_2O ou CO_3Ni (décomposition)		
NiO + BaO	Ni_2O_5Ba	(63)
$NiO + BaO_2$	$Ni_2O_5Ba_2$; NiO_3Ba	(64)
Électrolyse : $Ni_{(sol)}$ + pyrophosphate alcalin + acide chromique	NiO_4	(65)
$NiO + NO_3K$ (ou ClO_3K) + KOH	NiO_4K_2	(66)
Ni + K + H_2O	Ni_2O_3, 2 H_2O	(69, 70)
$Ni + Na_2O_2$	$Ni_3O_6Na_2 \rightarrow Ni_3O_4$, 2 H_2O	(68, 69)
$Ni + Na_2O_2 + NaOH$	$Ni_5O_{13}Na_2$	(71)
	$MeNiO_2 \rightarrow \gamma$-NiOOH	(33, 72)

tante car elle permet d'expliquer l'existence, la stabilité et le comportement de ces hydroxydes supérieurs en cours de polarisation en milieu basique dont l'intérêt s'affirme autant sur le plan théorique que pratique depuis la fabrication des accumulateurs alcalins.

L'utilisation de l'oxyde de nickel fut proposée, pour la première fois, en 1885, par Desmazures, en remplacement de l'oxyde de cuivre, à la plaque positive de l'élément primaire de Lalande et Chaperon constitué par ailleurs d'une plaque négative en zinc, l'électrolyte étant une solution de KOH. Il en est fait à nouveau mention dans les brevets pris par Dun et Hasslacher en 1887 et Michalowsky en 1899 ; mais Jungner en 1900 et Edison en 1901, en déposant respectivement les brevets de l'élément Cadmium-oxyde de nickel et Fer-oxyde de nickel furent à l'origine de l'accumulateur alcalin moderne. De 1900 à 1905, un grand nombre de formules (Ni_3O_5, Ni_4O_7, NiO_2, etc...) (73) furent proposées pour représenter la composition de l'oxyde de nickel chargé ; il avait été en effet reconnu que le degré d'oxydation atteint, après la charge, était supérieur à celui du sesquioxyde, mais après les travaux de Bellucci (14) et de Dufau (63) montrant l'existence de NiO_2, tous les oxydes intermédiaires

furent considérés comme des mélanges de NiO_2 et Ni_2O_3.

C'est à Zedner [74] qu'il faut attribuer le mérite d'avoir réalisé les premières recherches rationnelles sur l'électrode d'oxyde de nickel ; il trouva qu'un hydroxyde de nickel chimiquement oxydé correspondait à la formule Ni_2O_3, xH_2O et avait, dans une solution concentrée de potasse, le même potentiel qu'une électrode chargée d'oxyde de nickel ; il en déduisit par conséquent que le sesquioxyde était la substance active de l'électrode ; il détermina également la teneur en eau et conclut à l'existence de 2 hydrates : $Ni_2O_3,3\,H_2O$ et $Ni_2O_3,6\,H_2O$ [Ni_2O_3, $2\,H_2O$ et $Ni_2O_3,4\,H_2O$ selon Riesenfeld [75]]. Il proposa la réaction de charge-décharge suivante :

$$Ni_2O_3,\,3\,H_2O + 4\,H_2O + 2\,e^- \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} 2\,Ni(OH)_2,\,2\,H_2O + 2\,OH^-.$$

Il attribua le haut potentiel initial A de l'électrode en décharge (fig. 2) à la dilution de l'électrolyte à la plaque positive causée par l'opération de charge ; il trouva également que la courbe de décharge présentait 2 paliers ; le premier BC correspondait à la réduction du sesquioxyde et le second DE, apparaissant seulement avec les électrodes contenant du graphite et pour des régimes de décharge lents, fut attribué à la réduction d'oxygène adsorbé ; il constata, en faveur de cette théorie, que sous pression réduite, ou à une température plus élevée, la capacité de ce second palier était considérablement diminuée.

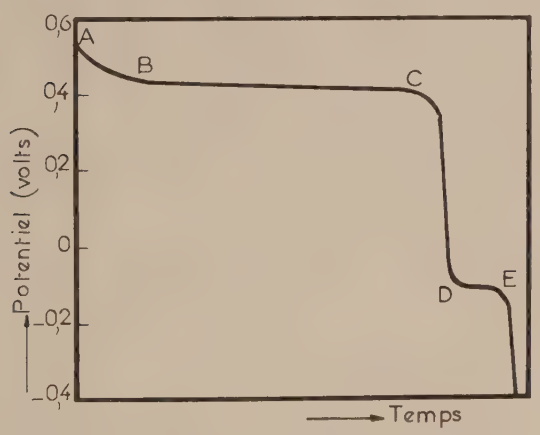


Fig. 2. — Courbe de décharge d'une électrode chargée d'oxyde de nickel.

Fœrster [75], reprenant les travaux de Zedner, analysa la composition d'une plaque positive chargée et trouva O/Ni = 1,53 à 1,56 ; l'auteur attribua l'excès d'oxygène par rapport au composé Ni_2O_3, à la formation d'une petite quantité de NiO_2 dont l'instabilité expliquerait le dégagement d'oxygène d'une électrode chargée au repos et la chute de potentiel qui se produit simultanément. Après séchage, la composition de la matière active chargée correspondait à Ni_2O_3, 1,1 à 1,3 H_2O, le peroxyde de nickel ayant été décomposé ; il proposa la réaction de charge-décharge suivante :

$$Ni_2O_3,\,1{,}2\,H_2O + 1{,}8\,H_2O + 2\,e^- \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} 2\,Ni(OH)_2 + 2\,OH^-$$

En charge, le produit primaire formé est NiO_2 qui réagit ensuite sur NiO pour donner Ni_2O_3 alors que la décharge consiste en une réduction de Ni_2O_3 en NiO ; l'auteur explique ainsi le potentiel nettement plus élevé (0,6 V) de la charge par rapport à celui de la décharge (0,48 V). Il attribue le haut potentiel initial A à une solution solide $NiO_2 - Ni_2O_3$ qui est réduite, au cours de la décharge, jusqu'à ce que la matière active contienne uniquement Ni_2O_3 (palier BC) ; le second palier DE de décharge dont la capacité peut atteindre 1/6 de la capacité totale de la plaque est attribué à un oxyde intermédiaire Ni_3O_4 ou Ni_4O_5.

Ershler, Tyurikov et Smirnova [76] ont constaté qu'en chargeant une électrode d'oxyde de nickel en solution alcaline, la concentration de l'électrolyte croît, et réciproquement, décroît au cours de la décharge : ils ont démontré que cette variation n'était pas due à l'eau mais à une adsorption de KOH par la matière active. D'après Bradshaw [77], les électrodes chargées adsorbent environ 6 mg de KOH par gramme d'oxyde pour des solutions de normalité comprise entre 0,05 et 3,0 N et ont, par suite, une surface de 40 $m^2\,g^{-1}$ environ ; par la méthode B.E.T., il trouve 50 $m^2\,g^{-1}$; au contraire, les électrodes non chargées n'adsorbent pas de quantités mesurables de KOH pour les différentes concentrations utilisées.

Glemser et Einerhand [78] confirmèrent ensuite l'opinion de Fœrster [75] concernant l'irréversibilité du processus de charge-décharge ; ils trouvèrent que pendant la charge, la réaction initiale était la formation de NiO_2, xH_2O qui, avec $Ni(OH)_2$ donne β-NiOOH ; la teneur en oxygène en excès par rapport à la formule $NiO_{1,5}$ provient de NiO_2, xH_2O qui formerait une solution solide avec β-NiOOH ; la perte de capacité des accumulateurs au repos s'explique par l'instabilité de β-NiOOH en donnant la réaction :

$$2\beta\text{-NiOOH} + Ni(OH)_2 \longrightarrow Ni_3O_2(OH)_4.$$

Les auteurs ont déterminé le potentiel normal de la réaction :

$$3\beta\text{-NiOOH} + H^+ + e^- \rightleftharpoons Ni_3O_2(OH)_4$$

et trouvent + 0,478 V, en bon accord avec les valeurs 0,47-0,49 trouvées par Fœrster [75] ; en déchargeant l'électrode positive à une densité de courant suffisamment faible, ils ont observé également un second palier qu'ils ont attribué à la

réaction :

$$Ni_3O_2(OH)_4 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 3\,Ni(OH)_2$$

son potentiel normal étant + 0,07 V, résultat en bon accord avec celui de Besson ([30, 43]).

Kornfeil ([79]) a récemment repris l'étude de la réaction de charge-décharge de l'électrode d'oxyde de nickel et est arrivé à l'équation suivante :

$$2\,NiOOH^* + 2\,H_2O + 2\,e^- \underset{\text{charge}}{\overset{\text{décharge}}{\rightleftharpoons}} 2\,Ni(OH)_2^* + 2\,OH^- + 1{,}16\,H_2O + 0{,}07\,KOH$$

où les astérisques montrent un état d'adsorption de l'eau et de la potasse par ces composés.

Briggs, Jones et Wynne Jones ([80]) entreprirent en 1955-1956 une vaste étude quantitative sur des électrodes préparées par attaque chimique du nickel par une solution d'hypochlorite et par dépôt électrolytique d'oxydes sur une feuille de platine ou de nickel à partir d'une solution tamponnée de SO_4Ni ; ces électrodes transférées dans une solution de potasse ont un comportement électrochimique analogue à celui d'une électrode positive d'un accumulateur alcalin.

Pendant la charge à densité de courant constante, une région de pente relativement faible AB (fig. 3)

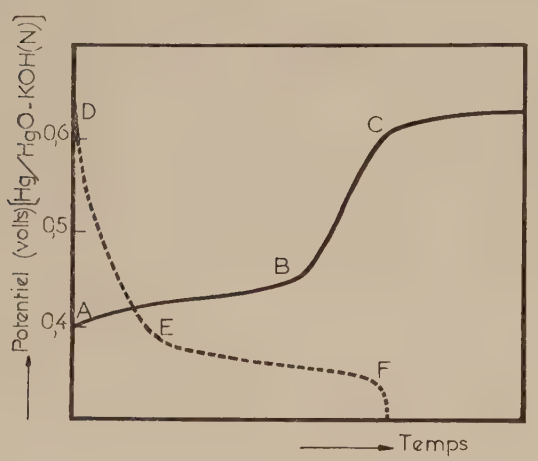


Fig. 3. — Courbes de polarisation dans KOH(N).
———— : charge
- - - - - : décharge

est suivie par une montée de potentiel plus prononcée BC où commence le dégagement d'oxygène ; ensuite, celui-ci semble atteindre une vitesse constante en même temps que le potentiel se fixe à une valeur voisine de 0,7 V ; pendant la décharge, une chute initialement plongeante du potentiel DE est suivie par un palier EF pratiquement plat de potentiel égal à environ + 0,47 V par rapport à H_2 et est terminée par une chute brusque du potentiel à environ — 1,1 V auquel le dégagement d'hydrogène commence. Ces différentes étapes très facilement visibles avec de fines couches sont moins apparentes avec des couches épaisses, surtout au cours de la charge ; ces courbes ne montrent pas la moindre trace d'un second palier à + 0,07 V attribué à la présence d'un oxyde intermédiaire Ni_3O_4 par Fœrster ([75]) et Glemser ([78]). Les variations en densité de courant, d'une part, et de dilution de l'électrolyte, d'autre part, n'affectent pas la forme des courbes de polarisation mais causent un certain déplacement des potentiels.

Le rapport de charge obtenu est plus petit pour les couches épaisses que pour les fines et il n'existe apparemment aucune relation stœchiométrique claire correspondant à la réduction de Ni^{3+} en Ni^{2+} qui donnerait 1F/at.g. de Ni ou celle de Ni^{4+} en Ni^{2+} qui donnerait 2F/at.g. de Ni. La détermination de la teneur en O actif des dépôts oxydés anodiquement a montré que l'on pouvait atteindre, sous des conditions appropriées un rapport O actif/Ni aussi élevé que 0,8 qui diffère sensiblement de la valeur 0,6 donnée par Fœrster ([75]) et Glemser ([78]).

Les courbes représentant les potentiels de charge et de décharge, en cours de polarisation et en circuit ouvert, en fonction de la teneur en O actif ne se superposent pas : pour expliquer ce phénomène, les auteurs suggèrent qu'un gradient de composition pour le rapport Ni^{4+}/Ni^{3+} est établi dans la couche d'oxyde ; puisque celle-ci semble être capable de contenir du nickel en 3 états d'oxydation, la divergence entre les courbes doit en partie être due au fait qu'à un rapport donné O actif/Ni, il correspond différentes proportions des 3 oxydes, c'est-à-dire que pendant l'oxydation la proportion d'ions Ni^{4+} aux ions Ni^{3+} dans la phase oxydée est pour un rapport donné O actif/Ni plus grand que pendant la réduction mais la proportion relative de cette phase par rapport à $Ni(OH)_2$ réduit est moindre.

En étudiant la variation du rapport O/Ni de l'électrode à l'état chargé et déchargé en fonction de l'épaisseur des couches, les auteurs constatent, pour les couches d'oxydes épaisses une perte presque complète de la capacité prise pendant la charge et non récupérable à la décharge. Comme Kuchinskii et Ershler ([81]), ils attribuent ce phénomène à la création d'une barrière non conductrice de $Ni(OH)_2$ à l'interphase métal-oxyde mais rejettent, par contre, l'hypothèse de la formation d'une barrière non conductrice de NiO_2 faite par Tichenor ([82]) qui empêcherait une oxydation complète de la couche en NiO_2.

A la suite de leur étude aux rayons X, les auteurs doutent de l'existence d'un oxyde intermédiaire tel que $Ni_3O_2(OH)_4$ mais essaient, par contre, de prouver l'existence d'un oxyde supérieur à NiOOH, car pendant la réduction d'une électrode complètement chargée, environ 30 % de la courbe de décharge est

parcourue sans pouvoir déceler aucune raie due à $Ni(OH)_2$, le diagramme obtenu étant celui de β-NiOOH. Ils rejettent d'autre part l'hypothèse d'une présence possible d'oxygène adsorbé ou d'oxygène atomique sous une forme électrochimiquement active faite par Okada et ses collaborateurs ([83]).

Les auteurs ont tiré de ce travail les conclusions suivantes : les principales phases réactives sont $Ni(OH)_2$ et NiOOH, NiO ne prenant pas part aux réactions ; la charge consiste en une oxydation de $Ni(OH)_2$ en NiOOH, ce dernier étant ensuite oxydé à un degré plus élevé ; la décharge est le processus inverse de la charge et s'oppose par suite à la théorie de l'irréversibilité soutenue par Fœrster ([75]) et Glemser ([78]) ; il est impossible de représenter la réaction par une équation stœchiométrique car elle comprend deux processus consécutifs dans lesquels la composition de la matière oxydée n'est pas clairement définie ; la forme physique de l'hydroxyde a une influence marquée sur les caractéristiques de l'électrode, $Ni(OH)_2$ vieilli étant beaucoup plus difficile à oxyder que $Ni(OH)_2$ récemment précipité.

A l'aide des diagrammes potentiel d'équilibre-pH du système Ni — H_2O à 25 °C, Pourbaix, Zoubov et Deltombe ([84]) donnent l'interprétation théorique du phénomène de charge-décharge de l'électrode d'oxyde de nickel suivante : pendant la charge, le potentiel de l'électrode atteint environ + 0,6 V et l'électrode se couvre de peroxyde NiO_2. Quand le courant de charge est coupé, NiO_2 très instable se décompose rapidement en NiOOH et O_2 et le potentiel de l'électrode prend la valeur 0,48 V ; quand NiO_2 est complètement décomposé, l'anode est couverte d'un mélange de Ni_2O_3 et Ni_3O_4 (ou $Ni_3O_2(OH)_4$). L'accumulateur au nickel fonctionne en décharge lente suivant la réduction de NiOOH en Ni_3O_4 à un potentiel d'environ 0,48 V. Quand NiOOH est complètement réduit en Ni_3O_4, celui-ci se réduit en ion NiO_2H^- ; le potentiel n'est pas longtemps constant mais diminue au fur et à mesure que la teneur en nickel de l'électrolyte s'accroît ; quand celle-ci devient environ égale à $10^{-4,2}$ ion-g/l, la réduction de Ni_3O_4 se fait en $Ni(OH)_2$ et le potentiel devient stable à + 0,07 V restant à cette valeur jusqu'à ce que la transformation de Ni_3O_4 en $Ni(OH)_2$ soit complète. Au cours des décharges plus rapides, l'oxyde Ni_3O_4 n'apparaît pas et, dans ce cas, l'accumulateur fonctionne suivant la réduction directe de NiOOH en $Ni(OH)_2$.

Enfin, très récemment, Falk ([85]) a fait une étude aux rayons X d'une électrode positive frittée en cours de fonctionnement. Pendant la charge, le spectre de $Ni(OH)_2$ est progressivement transformé en celui de β-NiOOH, en absence totale d'oxydes supérieurs, même à forte surcharge. A la décharge, β-NiOOH est de nouveau transformé en $Ni(OH)_2$; certains maximums de $Ni(OH)_2$ diminuent tandis que d'autres se déplacent graduellement vers β-NiOOH. Ceci indiquerait la présence d'une solution solide de β-NiOOH et $Ni(OH)_2$ ce qui est confirmé par le fait que le potentiel de l'électrode varie selon son état de charge. L'excès d'O actif de l'électrode chargée correspondant à la formule NiOOH est expliqué par la présence d'oxygène adsorbé dans la matière active et contredit la théorie de Fœrster ([75]), Glemser ([78]) et Briggs ([80]) qui admettaient la formation de NiO_2. Cette opinion est basée sur le fait que le potentiel décroît en fonction directe de la concentration en O actif, ce qui indique une adsorption d'oxygène alors que dans la théorie de Fœrster, le potentiel devrait varier linéairement en fonction du logarithme de la concentration en O actif. Le second palier de la courbe de décharge constaté avec des électrodes contenant ou non du graphite n'est pas attribué à la formation de $Ni_3O_2(OH)_4$ comme le proposait Glemser ([78]) mais est provoqué par l'oxygène adsorbé par $Ni(OH)_2$; cette opinion, déjà émise par Zedner ([74]) et partagée par Okada ([83]) est basée sur le fait que, sous pression réduite, la capacité électrique correspondant au palier est notablement diminuée et l'oxygène est généralement libéré avec beaucoup moins de difficulté à l'état adsorbé que lorsqu'il est relié chimiquement au nickel, d'autant plus que le composé Ni_3O_4 est faiblement oxydé. A

TABLEAU IV

Interprétations de la courbe de décharge (fig. 1) *d'une électrode d'oxyde de nickel.*

Partie de la Courbe	Mécanisme des Réactions	Références
AB	NiO_2 — Ni_2O_3 (ou β-NiOOH) → Ni_2O_3 (ou β-NiOOH)	(75, 30, 43, 78, 80)
	Polarisation de concentration de l'électrolyte	(74)
	β-NiOOH) $(O)_{ads}$ → β-NiOOH'	(85)
BC	Ni_2O_3 (ou β-NiOOH) → Ni_3O_4 (ou $Ni_3O_2(OH)_4$)	(75, 30, 43, 78)
	Ni_2O_3 (ou β-NiOOH) → $Ni(OH)_2$ (ou NiO)	(74, 80, 83, 85)
DE	$Ni_3O_2(OH)_4$ (ou Ni_3O_4) → $Ni(OH)_2$ (ou NiO)	(75, 30, 43, 78)
	$Ni(OH)_2(O)_{ads}$ → $Ni(OH)_2$	(74, 83, 85)

l'aide des résultats précédents, l'auteur propose les équations de réactions suivantes relatives au fonctionnement de l'électrode d'oxyde de nickel :

$$(\beta\text{-NiOOH})_2(O)_{ads} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2\beta\text{-NiOOH} + 2\,OH^-$$
$$2\,\beta\text{-NiOOH} + 2\,H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Ni(OH)_2 + 2\,OH^-$$
$$Ni(OH)_2(O)_{ads} + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2\,OH^-.$$

En résumé, si l'existence de β-NiOOH à l'état chargé, et de $Ni(OH)_2$ à l'état déchargé, semble aujourd'hui unanimement reconnue dans l'électrode positive d'oxyde de nickel, la présence de NiO_2 et de $Ni_3O_2(OH)_4$ est mise en doute par plusieurs auteurs qui pensent à une adsorption d'oxygène par la matière active (tableau IV).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Winkelblech. — *Ann. Chem.*, 1835, **13**, 259.
(2) Popp. — *Ann. Chem.*, 1864, **131**, 363.
(3) Wicke. — *Z. Chem.*, 1865, **8**, 86 et 303.
(4) Fleischer. — *J. Prakt. Chem.*, 1870, **2**, 48.
(5) Lassaigne. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1837, **21**, 255.
(6) Klaye et Deus. — *Z. anal. Chem.*, 1871, p. 201.
(7) Donath. — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1879, **12**, 1868.
(8) Bayley. — *Chem. News.*, 1879, **39**, 81.
(9) Carnot. — *C. R.*, 1889, **108**, 610.
(10) Schroeder. — *Chem. Zbl.*, 1890, p. 931.
(11) Goutal. — *Z. Angew. Chem.*, 1898, p. 177.
(12) Huttner. — *Z. anorg. Chem.*, 1901, **27**, 81.
(13) Campbell et Trowbridge. — *J. Anal. Appl. Chem.*, 1903, **7**, 301.
(14) I. Bellucci et E. Clavari. — *Atti. Reale Accad. Lincei.*, 1905, **14**, 234; *Gazz. Chim. Ital.*, 1906, **36**, 58.
(15) O. Pellini et D. Meneghini. — *Z. anorg. Chem.*, 1908, **60**, 178; *Gazz. chim. ital.*, 1909, **39**, 163.
(16) Schonbein. — *J. Prakt. Chem.*, 1864, **93**, 35.
(17) Tanatar. — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1909, **42**, 1516.
(18) C. Tubandt et W. Riedel. — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1911, **44**, 2565.
(19) G. L. Clark, W. C. Asbury et R. M. Wick. — *J. amer. chem. Soc.*, 1925, **47**, 2661.
(20) J. H. Krepelka et M. Blabodil. — *Coll. czech. chem. Comm.*, 1937, **9**, 497.
(21) O. R. Howell. — *J. chem. Soc.*, 1923, **123**, 669 et 1772.
(22) G. F. Huttig et A. Peter. — *Z. anorg. Chem.*, 1930, **189**, 190.
(23) D. K. Goralevich. — *J. gen. Chem.* (U.S.S.R.), 1931, **1**, 973.
(24) M. Le Blanc et R. Muller. — *Z. Elektrochem.*, 1933, **39**, 204.
(25) R. W. Cairns et E. Ott. — *J. amer. chem. Soc.*, 1933, **55**, 534.
(26) M. Le Blanc et E. Moebius. — *Z. Elektrochem.*, 1933, **39**, 753.
(27) F. Francois et M. L. Delwaulle. — *C. R.*, 1937, **204**, 1042; 1937, **205**, 282.
(28) L. Dede et H. Zieriacks. — *Z. anal. Chem.*, 1942, **124**, 25.
(29) Y. M. Pesin, O. I. Andreeva, A. A. Moreno et M. P, Schmanzar. — *Chem. Zbl.*, 1943, p. 1602.
(30) J. Besson. — *Ann. Chim.*, 1947, **2**, 527; *Thèse*, Paris, 1947.
(31) J. Besson. — *C. R.*, 1944, **219**, 130; 1945, **220**, 320; 1946, **222**, 390.
(32) P. Mondain-Monval et R. Paris. — *Bull. Soc. chim.*, 1938, **5**, 1641.
(33) O. Glemser et J. Einerhand. — *Z. anorg. Chem.*, 1950, **261**, 26 et 43.
(34) W. Feitknecht, H. R. Christen et H. Studer. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1956, **283**, 88.
(35) H. Bode. — *Angew. Chem.*, 1961, **16**, 553.
(36) R. W. Cairns et E. Ott. — *J. amer. chem. Soc.*, 1934, **56**, 1094.
(37) Y. Cauchois. — *J. Chim. phys.*, 1949, **46**, 307.
(38) E. E. Vainshtein. — *Zh. Eksptl. Teoret. Fiz.*, 1950, **20**, 442.
(39) H. P. Hanson et W. O. Milligan. — *J. amer. chem. Soc.*, 1956, **60**, 1144.
(40) K. Tsutsumi. — *J. Phys. Soc. Japan.*, 1958, **13**, 586.
(41) Wernicke. — *Pogg. Ann.*, 1870, **141**, 122.
(42) A. P. Rollet. — *Ann. Chim.*, 1930, **13**, 137.
(43) J. Besson. — *C. R.*, 1946, **223**, 28 et 288.
(44) S. E. S. El Wakkad et S. H. Emara. — *J. chem. Soc.*, 1953, p. 3504..
(45) M. Haissinsky et M. Quesney. — *C. R.*, 1946, **223**, 792; 1947, **224**, 831; *J. Chim. phys.*, 1952, **49**, 302.
(46) T. Seiyama, M. Abo et W. Sakai. — *J. chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.*, 1954, **57**, 343.
(47) Waechter. — *J. Prakt. Chem.*, 1843, **30**, 321.
(48) Delfs. — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1879, **12**, 2182.
(49) Schulze. — *J. Prakt. Chem.*, 1880, **21**, 407.
(50) H. Rose. — *Pogg. Ann.*, 1851, **84**, 571.
(51) Richards et Rogers. — *J. amer. chem. Soc.*, 1893, **15**, 567.
(52) W. Vaubel. — *Chem. Zbl.*, 1922, **46**, 978.
(53) L. Moser et W. Maximovicz. — *Z. anal. Chem.*, 1925, **67**, 140.
(54) M. Le Blanc et H. Sachse. — *Z. Elektrochem.*, 1926, **32**, 58 et 204; *Z. anorg. Chem.*, 1927, **168**, 15.
(55) S. B. Hendricks, M. E. Jefferson et J. F. Schultz. — *Z. Krist.*, 1930, **73**, 376.
(56) G. Lunde. — *Z. anorg. Chem.*, 1927, **163**, 345 et 1927, **169**, 405.
(57) D. K. Goralevich. — *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1930, **62**, 1577.
(58) D. P. Bogatskii. — *J. gen. Chem.* (U.S.S.R.), 1937, **7**, 1397; 1951, **21**, 3.
D. P. Bogatskii et I. A. Mineeva. — *Zh. obshch. Khim.* 1959, **29**, 1382.
(59) Moissan. — *Ann. Chim et Phys.*, 1880, **21**, 199.
(60) Baubigny. — *C. R.*, 1878, **87**, 1082.
(61) Wohler et Balz. — *Z. Elektrochem.*, 1921, **27**, 406.
(62) Foote et Smith. — *J. amer. chem. Soc.*, 1908, **30**, 1344.
(63) Dufau. — *C. R.*, 1896, **123**, 495.
(64) J. J. Lander et L. A. Wooten. — *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 2452.
(65) A. Hollard. — *C. R.*, 1903, **136**, 229.
(66) D. K. Goralevich. — *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1930, **62**, 897 et 1165.
(67) B. A. Petrov et B. Ormont. — *J. gen. Chem.* (U.S.S.R.), 1938, **8**, 563.
(68) W. L. Dudley. — *J. amer. chem. Soc.*, 1896, **18**, 901.
(69) I. Bellucci et S. Rubegni. — *Atti. Reale Accad. Lincei.*, 1906, **15**, 779; *Gazz. chim. ital.*, 1907, **37**, 250.
(70) K. A. Hoffmann et H. Hiendlmaier. — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1906, **39**, 3184.
(71) T. Wallace et A. Fleck. — *J. chem. Soc.*, 1921, **119**, 1839.
(72) L. D. Dyer, B. S. Borie et G. P. Smith. — *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, 1499.
(73) *Les Accumulateurs alcalins*, par J. T. Crennell et F. M. Lea traduit par L. Navarin. — Ed. Dunod, Paris 1931.
(74) J. Zedner. — *Z. Elektrochem.*, 1905, **11**, 809; 1906, **12**, 463; 1907, **13**, 752.

(75) F. Foerster. — *Z. Elektrochem.*, 1907, **13**, 414; 1908, **14**, 285.
(76) B. V. Ershler, G. S. Tyurikov et A. D. Smirnova. — *J. phys. Chem.* (U.S.S.R.)., 1940, **14**, 985.
(77) B. C. Bradshaw. — *Proc. Ann. Battery Research Develop. Conf.* 12 th., 1958, p. 22.
(78) O. Glemser et J. Einerhand. — *Z. Elektrochem.*, 1950, **54**, 302.
(79) F. Kornfeil. — *Proc. Ann. Battery Research Develop. Conf.*, 12 th, 1958, p. 18.
(80) G. W. D. Briggs, E. Jones et W. F. K. Wynne-Jones. — *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1433; 1956, **52**, 1260 et 1272.
(81) E. M. Kuchinskii et B. V. Ershler. — *J. phys. Chem.* (U.R.S.S.)., 1946, **20**, 539.
(82) R. L. Tichenor. — *Ind. Engng Chem.*, 1952, **44**, 973.
(83) S. Okada, T. Shiraishi, K. Watanabe et Yasuhara. — *J. Chem. Soc. Ind. Chem. Sect.*, 1948, **51**, 130.
(84) M. Pourbaix, N. De Zoubov et E. Deltombe. — *Proc. 7th Intern. Comm. Electrochem. Thermodynan. and Kinet.*, 1957, p. 193.
(85) S. U. Falk. — *J. Elektrochem. Soc.*, 1960, **107**, 661.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*.
Dépôt légal 4e trimestre 1963. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND A CHARTRES.

Printed in France.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES HYDROXYDES DE NICKEL

Thèse de Bordeaux, 1964.

Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Bordeaux
(Professeur : A. Pacault)
351, cours de la Libération, Talence (Gironde)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HYDROXYDES DE NICKEL

Par

Jean LABAT (*)

INTRODUCTION

Nous avons montré dans un précédent article (1) *jusqu'à quel point divergeaient les opinions des différents auteurs au sujet de la nature et de l'existence même des oxydes et hydroxydes de nickel de valence supérieure à deux ; malgré un travail considérable effectué sur leur composition et leur structure, aucune recherche systématique n'a encore eté faite sur leurs propriétés magnétiques : on note seulement les travaux de Mlle Veil* (2) *sur l'évolution au sein de l'eau, de l'hydroxyde de nickel et de l'hydrate de sesquioxyde de nickel, les résultats de Bhatnagar et Bal* (3) *qui concluent à la seule existence de l'oxyde défini* NiO, *et enfin récemment, une brève étude thermomagnétique de* $Ni_2O_3H_2O$ *par Richardson* (4).

Cette méthode d'investigation doit, sans aucun doute, être particulièrement intéressante car le degré d'oxydation en relation directe avec la valence du nickel dans ces composés doit par suite influencer leur comportement magnétique ; nous avons donc entrepris l'étude magnétique de ces oxydes, leur analyse chimique, leur spectre de rayons X et leurs propriétés électrochimiques en fonction de leur mode de préparation.

(*) Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Bordeaux 1964.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNÉTOCHIMIQUE DES HYDROXYDES DE NICKEL PRÉPARÉS PAR VOIE HUMIDE

Préparation

Les composés étudiés ont été préparés par précipitation et oxydation simultanée de $Ni(OH)_2$ par divers oxydants (persulfate, hypochlorite et hypobromite de sodium) ; afin d'éviter la carbonatation, ces préparations ont été effectuées à l'abri de l'air : l'appareil comporte essentiellement, reposant sur un agitateur magnétique, un erlenmeyer de 1 500 cm³ surmonté d'une ampoule à brome de 500 cm³ munie d'une soupape à mercure ; l'étanchéité de l'ensemble est réalisée à l'aide de rodages coniques.

Dans la solution A introduite dans l'erlenmeyer et fortement agitée, on verse goutte à goutte à l'aide de l'ampoule à brome la solution B (tableau I). Les inversions effectuées dans la composition de ces deux solutions ont pour but de déterminer l'influence du mode de préparation sur la nature des composés obtenus. Le précipité est ensuite laissé au repos une journée, lavé à l'eau glacée un grand nombre de fois jusqu'à disparition complète de l'alcalinité d'abord par décantation, ensuite par centrifugation, essoré et enfin séché sous vide sur $CaCl_2$. Les produits chimiques utilisés sont de provenance Prolabo, qualité R. P.

Analyse

Nous avons déterminé successivement la teneur en oxygène actif, nickel et eau des différents échantillons. Le dosage de l'oxygène actif a été effectué par iodométrie classique : le précipité est dissous dans SO_4H_2 (0,1 N) en présence de KI et l'iode libérée est dosée par une solution titrée de thiosulfate de sodium ; le dosage du nickel a été fait par électrolyse (5) sous

TABLEAU I

Préparation des hydroxydes supérieurs de nickel par voie humide.

Échantillons	Solution A	Solution B
1*a* à 9*a*	$Ni(NO_3)_2, 6\,H_2O$ = 100 g Eau = 500 cm³ $S_2O_8Na_2$ = 0 ; 8 ; 16 ; 24 ; 32 ; 40 ; 48 ; 56 ; 84 g	NaOH = 80 g (trois fois la quantité théorique pour la précipitation de $Ni(OH)_2$.) Eau = 500 cm³
1*b* à 9*b*	$Ni(NO_2)_2, 6\,H_2O$ = 100 g Eau = 500 cm³	NaOH = 27 g Hypochlorite de sodium 4 N : 0,17 ; 34 ; 51 ; 68 ; 85 ; 102 ; 119 ; 170 cm³ Eau = 500 cm³
		Ensuite : NaOH = 53 g Eau = 500 cm³
1*c* à 9*c*	Solution { $Ni(NO_3)_2, 6\,H_2O$ = 100 g NaOH = 0 ; 3 ; 6 ; 9 ; 12 ; 15 ; 18 ; 21 ; 30 g. Eau = 0 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 70 ; 100 cm³. Br_2 = 0 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 ; 14 ; 20 cm³.	NaOH = 80 g Eau = 500 cm³
1*d* à 9*d*	NaOH = 80 g Eau = 500 cm³ Br_2 = 0 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 ; 14 ; 20 cm³	$Ni(NO_3)_2, 6\,H_2O$ = 100 g Eau = 500 cm³
1*e* à 9*e*	$Ni(NO_3)_2, 6\,H_2O$ = 100 g Eau = 500 cm³	NaOH = 27 ; 30 ; 33 ; 36 ; 39 ; 42 ; 45 ; 48 ; 57 g Eau = 500 cm³ Br_2 = 0 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 ; 14 ; 20 cm³
		Ensuite : NaOH = 53 g Eau = 500 cm³

forme de sulfate de nickel en milieu ammoniacal à l'aide d'un appareil Prolabo à électrode tournante ; la teneur en eau a été déterminée le plus souvent par différence, après avoir contrôlé que cette valeur était en bon accord avec la quantité de vapeur d'eau libérée, par calcination à 1 000° dans un courant d'azote sec et absorbée par $CaCl_2$.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau II dans lequel nous donnons la formule élémentaire des composés ramenée à un atome de nickel, ce mode d'écriture facilitant la représentation de leur degré d'oxydation et d'hydratation, mais il est nécessaire de souligner qu'il s'agit effectivement d'hydroxydes comme le témoignent les spectres de rayons X et non d'oxydes hydratés.

Les diffractogrammes ont été enregistrés au moyen d'un diffractomètre Philips en utilisant le rayonnement K_α du cuivre à 40 kV-20 mA dans les conditions suivantes :

— Fente de divergence et de dispersion : 1°/2.
— Fente réceptrice : 0,2 mm.
— Vitesse d'exploration du goniomètre : 1° pour 2θ par minute.

Tous les enregistrements ont été commencés à $2\theta = 6°$.

Propriétés magnétiques

L'étude magnétique de ces composés relativement peu stables a été effectuée immédiatement après leur préparation afin d'éviter toute décomposition sensible.

1. **Étude magnétique à température ambiante.** — Nous avons utilisé une balance du type Weiss-Foëx-Forrer (6) (7) ; la valeur de la susceptibilité moyenne est donnée par la formule :

$$10^6 \cdot \bar{\chi}_S = \frac{m_R}{m_S} \cdot \frac{\chi_S - \chi_a}{\chi_R - \chi_a} \left(\chi_R - \frac{0{,}029}{\rho_R} \right) + \frac{0{,}029}{\rho_S}$$

m_R et m_S sont les masses du corps de référence et de la substance étudiée,

X_S, X_R et X_a sont les valeurs algébriques des différences de potentiel mesurées, qui sont proportionnelles aux forces magnétiques s'exerçant sur la coupelle pleine de substance, sur la coupelle pleine du corps de référence et sur la coupelle vide.

χ_R est la susceptibilité spécifique du corps de référence.

ρ_R et ρ_S sont respectivement la masse spécifique de la solution de référence et de la substance étudiée.

La substance de référence utilisée est une solution aqueuse de chlorure de nickel à 30 p. 100 environ (8) ; la susceptibilité spécifique χ_R de cette solution est :

$$10^6 \cdot \chi_R^T = \frac{10\,030}{T} p - 0{,}720 (1 - p)$$

p = fraction massique de la solution en $NiCl_2$ (environ 0,3) déterminée par électrolyse;

T = température en degrés K.

A partir de la susceptibilité spécifique et de la teneur en nickel des composés, nous avons calculé les susceptibilités χ_{Ni} correspondant à un atome-gramme de nickel et ramené ces derniers résultats dans tous les cas à 25° C en supposant que les produits obéissent à la loi de Curie : si l'on se reporte à l'étude thermomagnétique ci-dessous, cette approximation est justifiable dans un intervalle de quelques degrés. Enfin, nous avons établi la correction diamagnétique à partir des valeurs données dans la systématique de Pascal, ou, à défaut par Selwood (8).

$$H_2O \text{ et } O^{--} : -13.10^{-6} ; \quad Ni = -12.10^{-6}.$$

Ces corrections sont faibles par rapport à la susceptibilité mesurée et leur imprécision ne peut jouer un rôle appréciable sur les résultats finaux.

Les valeurs $\chi_{Ni}^{25°}$ ainsi portées dans le tableau II sont donc les susceptibilités corrigées du diamagnétisme, à 25° C, de l'atome-gramme de nickel dans des hydroxydes de nickel de valence comprise entre 2 et 3.

Nous pouvons constater que les préparations précédentes ont un rapport O_{actif}/Ni toujours inférieur à 0,5, c'est-à-dire que le degré d'oxydation reste toujours inférieur à celui de l'hydroxyde de nickel trivalent, alors que la quantité maximale d'oxydant utilisé était suffisante pour obtenir le bioxyde NiO_2 ; mais, quand on connaît les travaux de Besson (9) et de Glemser et Einerhand (10) relatifs à la stabilité des hydroxydes supérieurs de nickel, il est logique de conclure à une décomposition notable au cours de la préparation, pendant le lavage et le séchage, des produits initialement formés.

Afin d'étendre nos mesures au-delà des limites précédentes, nous avons donc mis au point une méthode de mesure magnétique (11) permettant de déterminer la susceptibilité χ_β d'un précipité β au sein de sa liqueur mère.

$$\chi_\beta = \frac{S}{S_R} \cdot \frac{m_R}{m_\beta} \left(\chi_R - \frac{\chi_a \rho_a}{\rho_R} \right) + \frac{\chi_\alpha \rho_\alpha}{\rho_\beta}$$

S = surface en valeur algébrique comprise entre les courbes représentant la force magnétique s'exerçant respectivement sur le tube contenant le précipité β en présence de la solution α et sur le même tube contenant seulement la phase homogène α en fonction du déplacement relatif du tube par rapport au champ.

S_R = surface mesurée de manière identique à la précédente en remplaçant les phases α et β respectivement par l'air et l'eau.

m_R et m_β = masses respectives d'eau et de précipité β.

χ_β, χ_α, χ_R et χ_a = susceptibilités spécifiques respectives du précipité β, de la solution α dans laquelle baigne le précipité, de l'eau et de l'air.

ρ_β, ρ_α, ρ_R et ρ_a = masses spécifiques respectives des composés précédents,

	FORMULE	$\chi^{25}_{Ni} \cdot 10^6$	SPECTRES X
1a	$NiO,1,34H_2O$	4740	
2a	$NiO_{1,071},1,35H_2O$	4300	
3a	$NiO_{1,151},1,40H_2O$	3770	
4a	$NiO_{1,236},1,43H_2O$	3185	
5a	$NiO_{1,318},1,24H_2O$	2575	
6a	$NiO_{1,380},1,15H_2O$	2255	
7a	$NiO_{1,422},1,12H_2O$	1930	
8a	$NiO_{1,448},1,25H_2O$	1790	
9a	$NiO_{1,455},1,23H_2O$	1730	
1c	$NiO,1,24H_2O$	4690	5 4 3 2 1,5 1,2
2c	$NiO_{1,094},1,20H_2O$	4060	
3c	$NiO_{1,017},1,15H_2O$	4585	
4c	$NiO_{1,026},1,22H_2O$	4510	
5c	$NiO_{1,042},1,26H_2O$	4405	
6c	$NiO_{1,029},1,39H_2O$	4490	
7c	$NiO_{1,221},1,23H_2O$	3180	
8c	$NiO_{1,329},0,92H_2O$	2505	
9c	$NiO_{1,058},1,44H_2O$	4290	5 4 3 2 1,5 1,2
1e	$NiO,1,49H_2O$	4685	
2e	$NiO_{1,122},1,41H_2O$	3855	
3e	$NiO_{1,178},1,33H_2O$	3420	
4e	$NiO_{1,267},1,28H_2O$	2885	
5e	$NiO_{1,325},1,24H_2O$	2530	
6e	$NiO_{1,357},1,29H_2O$	2380	
7e	$NiO_{1,404},1,69H_2O$	2200	
8e	$NiO_{1,361},1,31H_2O$	2415	
9e	$NiO_{1,464},1,51H_2O$	1825	

	FORMULE	$\chi^{25}_{Ni} \cdot 10^6$	SPECTRES X
1b	$NiO,1,86H_2O$	4720	
2b	$NiO_{1,086},1,52H_2O$	4225	
3b	$NiO_{1,170},1,22H_2O$	3560	
4b	$NiO_{1,251},1,16H_2O$	3010	
5b	$NiO_{1,310},1,02H_2O$	2615	
6b	$NiO_{1,332},1,11H_2O$	2450	
7b	$NiO_{1,362},1,25H_2O$	2365	
8b	$NiO_{1,382},1,16H_2O$	2210	
9b	$NiO_{1,393},1,52H_2O$	2170	
1d	$NiO,1,13H_2O$	4680	
2d	$NiO_{1,0,27},1,32H_2O$	4570	
3d	$NiO_{1,091},1,14H_2O$	4085	
4d	$NiO_{1,114},1,23H_2O$	3955	
5d	$NiO_{1,118},1,16H_2O$	3890	
6d	$NiO_{1,179},1,19H_2O$	3480	
7d	$NiO_{1,255},0,95H_2O$	2965	
8d	$NiO_{1,154},1,11H_2O$	3620	
9d	$NiO_{1,231},1,26H_2O$	3135	
			5 4 3 2 1,5 1,2
	$Ni(OH)_2$ (10)		
	$Ni_3O_2(OH)_4$ (10)		
	$Ni_3O_2(OH)_4$ (13)		
	$\beta NiOOH$ (10)		

TABLEAU II — HYDROXYDES SUPERIEURS DE NICKEL PREPARES PAR VOIE HUMIDE.

ou encore :

$$\chi_{Ni} = \frac{S}{S_R} \cdot \frac{m_R}{n} \left(\chi_R - \frac{\chi_\alpha \rho_a}{\rho_R} \right) + \frac{M \chi_\alpha \rho_\alpha}{\rho_\beta}$$

formule dans laquelle M (masse moléculaire du précipité) et n (nombre d'atomes-grammes de Ni que contient le précipité) sont liés par la relation :

$$m = n.M$$

χ_{Ni} étant la susceptibilité magnétique du précipité, non corrigée du diamagnétisme et ramenée à 1 atome-gramme de nickel.

Or :

$$\chi_R = -0{,}720 . 10^{-6} \quad \rho_R = 1$$
$$\chi_\alpha \rho_\alpha = \varkappa_\alpha = 0{,}028 . 10^{-6}$$
$$\chi_\alpha \rho_\alpha = \varkappa_\alpha = -0{,}75 . 10^{-6} \text{ environ}$$
$$M = 100 \text{ environ}$$
$$\rho_\beta = 4 \text{ environ.}$$

Ces trois dernières valeurs, bien qu'approximatives, peuvent être utilisées dans la formule précédente car le terme $\frac{M \chi_\alpha \rho_\alpha}{\rho_\beta}$ est très faible par rapport à χ_{Ni}.

D'où finalement :

$$10^6 \cdot \chi_{Ni} = -0{,}748 \frac{S}{S_R} \cdot \frac{m_R}{n} - 20$$

La précipitation a été réalisée dans le tube de mesure en ajoutant successivement à 1 cm³ de solution de $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O (0,327 M/litre), une quantité croissante de solution oxydante (persulfate, hypochlorite ou hypobromite de sodium), 2 cm³ de NaOH (5 N) et 5 cm³ d'eau; après un repos de quelques heures pour permettre au précipité de se rassembler par décantation suivant une hauteur qui n'excède pas la zone d'homogénéité du champ magnétique de l'électroaimant, les mesures magnétiques sont effectuées en déplaçant l'aimant mobile afin de ne pas modifier la distribution du précipité dans le tube; ces déplacements sont mesurés en visant à l'aide d'une lunette solidaire de l'aimant une graduation millimétrique placée sur le tube de mesure.

Immédiatement après la mesure magnétique, la solution surnageante est prélevée à l'aide d'une seringue et on évalue son pouvoir oxydant; celui-ci est généralement nul car le précipité décompose l'excès de solution oxydante ; le précipité est alors directement dissous dans SO_4H_2 N/10 en présence de KI ; l'oxygène actif est dosé par iodométrie au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium N/50. Toutefois, quand la quantité d'oxydant utilisée est très importante, la solution surnageante reste légèrement oxydante et le précipité, avant dissolution, a alors été soumis à un lavage rapide avec une solution de soude N. La teneur en nickel a été déterminée initialement par pesée de la quantité de solution titrée de nitrate de nickel utilisée. Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau III où $\chi_{Ni}^{25°}$ est, comme précédemment, la susceptibilité corrigée du diamagnétisme, à 25° C, de l'atome-gramme de nickel dans les composés correspondants.

TABLEAU III

Susceptibilités magnétiques des hydroxydes supérieurs de nickel préparés dans le tube de mesure magnétique.

Oxydation par le persulfate de sodium		Oxydation par l'hypochlorite de sodium		Oxydation par l'hypobromite de sodium	
$\frac{O_{actif}}{Ni}$	$\chi_{Ni}^{25°} . 10^6$	$\frac{O_{actif}}{Ni}$	$\chi_{Ni}^{25°} . 10^6$	$\frac{O_{actif}}{Ni}$	$\chi_{Ni}^{25°} . 10^6$
0	4 740	0	4 765	0	4 755
0,120	3 890	0,108	4 040	0,143	3 875
0,241	3 050	0,209	3 420	0,248	3 245
0,349	2 220	0,216	3 445	0,353	2 585
0,410	1 895	0,269	3 100	0,488	1 940
0,472	1 550	0,320	2 895	0,553	1 430
0,472	1 525	0,425	2 315	0,653	1 180
0,507	1 405	0,444	2 135	0,720	905
0,580	1 195	0,545	1 545	0,726	925
0,658	950	0,680	1 035		
0,695	900	0,741	885		
0,711	840				
0,716	900				
0,710	910				

2. **Étude thermomagnétique.** — Elle a été réalisée en atmosphère d'hélium — sous vide les échantillons auraient pu subir une décomposition et une déshydratation sensibles — au moyen d'un appareil (12) conçu et réalisé au laboratoire auquel nous avons apporté les modifications suivantes, afin de l'adapter à nos mesures.

— Le tube de verre formant la partie inférieure de la colonne porte un double bobinage de sens opposé et à spires jointives et cet enroulement recouvert de ruban adhésif est alimenté en courant alternatif. On réalise ainsi un chauffage uniforme tout en annulant à chaque instant le champ parasite créé par le bobinage.

— Des bobines d'Helmholtz écartées d'une distance supérieure au rayon sont disposées contre les pièces polaires de l'aimant de telle sorte que leur axe soit situé au niveau de la coupelle pendant la mesure, c'est-à-dire à la hauteur du maximum de gradient du champ; celles-ci créent un champ de sens opposé à celui de l'électroaimant et modifient horizontalement la distribution des lignes de force de manière à ce que la coupelle ne soit plus attirée vers les pièces polaires.

Les résultats des mesures sur les séries *b* et *e* sont donnés dans le tableau IV.

Interprétation des résultats et discussion

1. **Étude aux rayons X.** — L'action d'oxydants tels que le persulfate, l'hypochlorite ou l'hypobromite de sodium sur $Ni(OH)_2$ conduit à des hydroxydes de nickel, de valence supérieure à deux, conformément aux résultats précédemment établis ; dans les composés préparés par voie classique (tableau II), le rapport O_{actif}/Ni ne dépasse jamais 0,5, tandis que les précipités qui n'ont été ni lavés, ni séchés (tableau III) atteignent un degré d'oxydation correspondant à un rapport O_{actif}/Ni voisin de 0,75, ce qui équivaut à un mélange en proportions égales de Ni (III) et de Ni (IV) ; on constate donc que la valence du nickel dans les hydroxydes supérieurs peut être supérieure à 3 : ce résultat est en faveur de l'existence d'un composé du nickel de valence quatre encore contestée à ce jour.

Le mode de préparation n'est pas indifférent ; on voit, en effet, que dans les séries *c* et *d*, le degré d'oxydation des composés n'augmente pas comme dans les autres séries en fonction des quantités croissantes d'oxydant ajouté : ceci s'explique par le fait que l'oxydant se trouvant dans la solution nickeleuse a subi une décompo-

TABLEAU IV

Variation thermique de la susceptibilité magnétique des hydroxydes supérieurs de nickel.

1*b*		2*b*		3*b*		4*b*		5*b*		6*b*		7*b*		8*b*		9*b*	
T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$
77	23 110	77	21 500	77	16 960	77	14 800	77	12 520	77	11 740	77	11 600	77	10 510	77	10 340
104	15 520	106	13 460	107	10 605	101	9 930	100	8 550	105	7 015	100	7 845	101	6 940	100	7 030
126	12 310	124	11 130	127	8 735	123	7 750	118	6 900	128	5 550	119	6 140	117	5 700	108	6 470
148	10 090	143	9 295	148	7 485	140	6 590	126	6 345	151	4 595	149	4 770	149	4 435	129	5 160
166	8 885	164	7 965	187	5 720	156	5 810	153	5 200	171	4 040	183	3 860	183	3 590	152	4 270
194	7 500	184	7 070	230	4 680	190	4 755	188	4 180	193	3 565	213	3 300	214	3 075	182	3 560
212	6 755	219	5 910	261	4 085	226	3 995	213	3 645	228	3 070	250	2 845	249	2 660	218	2 960
234	6 065	255	5 090	291	3 630	260	3 440	237	3 285	267	2 670	293	2 400	293	2 245	265	2 430
257	5 515	288	4 425			295	3 015	271	2 865	295	2 410					286	2 250
288	4 820	292	4 360					293	2 660								

1*e*		2*e*		3*e*		4*e*		5*e*		6*e*		7*e*		8*e*		9*e*	
T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$	T° K	$\chi^{corr}_{Ni}.10^6$
77	23 410	77	19 420	77	16 630	77	14 150	77	11 910	77	11 340	77	10 150	77	11 010	77	7 380
103	15 380	101	12 630	105	10 560	94	10 360	100	8 030	99	7 690	103	6 540	104	6 960	98	5 340
130	11 420	127	9 730	130	8 270	119	7 720	120	8 500	123	5 900	125	5 190	123	5 650	118	4 310
154	9 550	150	7 990	154	6 810	144	6 210	122	6 430	146	4 870	142	4 440	143	4 750	141	3 570
182	7 990	154	7 740	183	5 650	171	5 080	145	5 190	171	4 090	161	3 900	161	4 260	159	3 160
217	6 590	183	6 440	215	4 740	197	4 400	177	4 190	204	3 430	181	3 490	182	3 760	178	2 880
256	5 460	213	5 470	254	4 020	203	4 290	204	3 610	244	2 880	221	2 860	220	3 140	215	2 440
296	4 705	253	4 580	295	3 450	238	3 640	245	3 040	294	2 405	253	2 535	258	2 750	251	2 110
		292	3 940			291	2 960	290	2 600			290	2 255	294	2 440	293	1 860

sition catalytique notable au contact des premiers grains de précipité, cet effet étant toutefois nettement moins sensible pour le persulfate.

L'étude aux rayons X permet de constater que dès le début de l'oxydation la raie 102 de $Ni(OH)_2$ ($d = 1{,}75$ Å) diminue d'intensité avant de disparaître complètement (tableau II), tandis que les autres raies s'élargissent ; ensuite, les raies $d = 2{,}63$ Å et $d = 2{,}40$ Å se rapprochent en prenant les positions qui correspondent au spectre de $Ni_3O_2(OH)_4$; enfin, les raies $d = 1{,}56$ Å et $d = 1{,}48$ Å se déplacent vers les petits angles tandis que la raie $d = 2{,}63$ Å disparaît complètement et que la distance réticulaire correspondant à la raie $d = 4{,}60$ Å augmente de valeur : le diagramme se rapproche alors de celui de $NiOOH\beta$; on constate donc une évolution continue de $Ni(OH)_2$ vers $NiOOH\beta$ en passant par le stade intermédiaire $Ni_3O_2(OH)_4$ et non un mélange des différents constituants qui ferait apparaître les raies de chacun d'eux. Cette interprétation montre la validité de la théorie de Bode (14) qui pense que le passage de $Ni(OH)_2$ à NiOOH s'effectue au sein d'une même phase $NiO_x(OH)_{2-x}$ où x varie de 0 à 1, la limite supérieure pouvant toutefois prendre une valeur supérieure à 1. Dans la série *a*, une anomalie apparaît dans les spectres des échantillons les plus oxydés : l'extinction de la raie $d = 4{,}84$ Å correspondant à la réflexion sur le plan de base ; le spectre correspond alors à celui de $NiOOH\alpha$ que Glemser et Einerhand (10) ont déjà obtenu par action d'une solution alcaline de persulfate sur une solution de $K_2[Ni(CN)_4]$; le persulfate semble donc agir différemment des autres oxydants ; ce phénomène est confirmé par les mesures magnétiques.

2. **Étude magnétique à température ordinaire,** — Les mesures magnétiques à température ordinaire montrent que la susceptibilité décroît au fur et à mesure que le degré d'oxydation croît (fig. 1). Au début de l'oxydation, tous les points s'alignent bien sur une même droite, quel que soit l'oxydant utilisé ; au contraire, pour les hydroxydes les plus oxydés, les points s'écartent de la droite précédente, les composés obtenus par action du persulfate ayant néanmoins une susceptibilité plus faible que ceux préparés à partir des autres oxydants ; ce phénomène se retrouve encore plus accentué sur la figure 2 dans les mesures effectuées sur les composés au sein de la liqueur mère où les points se rapportant à l'oxydation par le persulfate se situent sur une courbe distincte dès le début de l'oxydation.

Comment relier les variations de la susceptibilité magnétique au degré d'oxydation des hydroxydes supérieurs de nickel ?

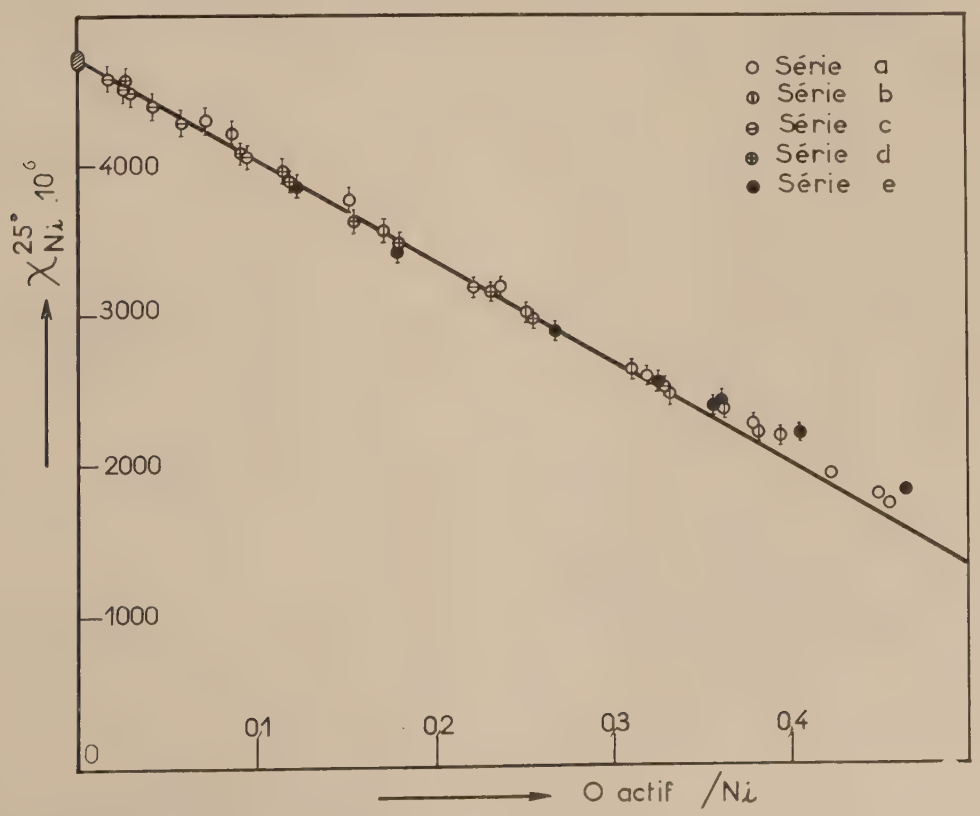


FIG. 1. — *Relation entre la susceptibilité magnétique et le degré d'oxydation des hydroxydes supérieurs de nickel.*

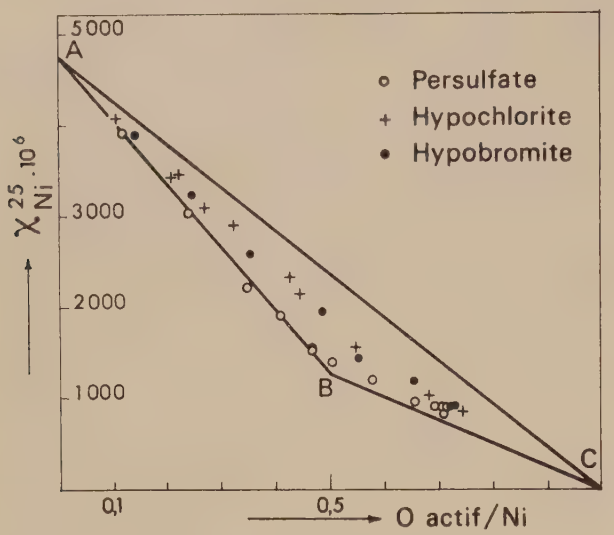
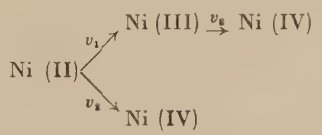


FIG. 2. — *Relation entre la susceptibilité magnétique et le degré d'oxydation des hydroxydes supérieurs de nickel préparés dans le tube de mesure magnétique.*

Nous pouvons schématiser l'oxydation de $Ni(OH)_2$ en hydroxydes supérieurs de la manière suivante :



v_1, v_2 et v_3 étant respectivement les vitesses d'oxydation de Ni (II) en Ni (III) et Ni (IV) et de Ni (III) en Ni (IV).

a) **v_2 et v_3 sont négligeables par rapport à v_1.** — Ni (II) est alors oxydé en Ni (III) puis en Ni (IV). Pour un composé dont le rapport O_{actif}/Ni est compris entre 0 et 0,5, $\chi^{25°}_{Ni}$ doit donc varier linéairement en fonction du degré d'oxydation. Lorsque l'oxydation se poursuit au-delà de Ni (III), le cristal comprend alors des ions Ni (III) et Ni (IV) et $\chi^{25°}_{Ni}$ doit, comme précédemment, varier linéairement en fonction du rapport O_{actif}/Ni avec, toutefois une pente différente car la susceptibilité n'est pas proportionnelle au nombre n d'électrons non appariés de l'ion mais à $n(n+2)$. Dans cette hypothèse, la courbe reliant $\chi^{Ni}_{25°}$ à O_{actif}/Ni doit se présenter sous la forme d'une droite brisée dont le point anguleux se situe à $O_{actif}/Ni = 0,5$.

b) **v_2 et v_3 sont comparables à v_1.** — La substance est alors composée de Ni (II), Ni (III) et Ni (IV). Pour un même rapport O_{actif}/Ni, $\chi^{25°}_{Ni}$ peut alors prendre des valeurs différentes, selon la proportion des cations dans les différents états d'ionisation, mais toujours supérieures à la valeur correspondant à l'hypothèse *a)*. Les points expérimentaux doivent néanmoins être situés à l'intérieur du triangle ABC (fig. 2) dont les sommets correspondent aux susceptibilités respectives de Ni (II), Ni (III) et Ni (IV) mesurées expérimentalement ou obtenues par extrapolation.

L'hypothèse *a)* permet une bonne interprétation des résultats relatifs aux hydroxydes soumis à l'action du persulfate alors qu'au contraire ceux qui ont subi l'action de l'hypochlorite ou de l'hypobromite de sodium sont conformes à la deuxième hypothèse (fig. 2). Ces conclusions sont en parfait accord avec le fait que le persulfate est très nettement le moins énergique des oxydants que nous ayons utilisés.

Les hydroxydes dont les susceptibilités sont portées sur la figure 1 ont été soumis à un lavage et séchage prolongés qui ont notablement décomposé les produits initiaux de formation et en premier lieu Ni (IV) a été réduit en Ni (III) ; il n'est alors pas étonnant que tous les points se situent sur la même droite conformément à la première interprétation, quel que soit l'oxydant utilisé.

On peut déterminer expérimentalement sur le précipité la susceptibilité magnétique moyenne χ d'un atome-gramme de nickel et le rapport $O_{actif}/Ni = \alpha$. Si a, b et c sont respectivement les fractions atomiques de Ni (II), Ni (III) et Ni (IV) de susceptibilités atomiques respectives χ_1, χ_2, χ_3, il vient :

$$a + b + c = 1$$
$$a\chi_1 + b\chi_2 + c\chi_3 = \chi$$
$$\frac{b}{2} + c = \alpha.$$

D'où :

$$a = \frac{(1-\alpha)(2\chi_2 - \chi_3) - \chi}{2\chi_2 - (\chi_1 + \chi_3)}$$
$$b = \frac{2[\chi - \chi_1 + \alpha(\chi_1 - \chi_3)]}{2\chi_2 - (\chi_1 + \chi_3)}$$
$$c = \frac{\chi_1 - \chi + 2\alpha(\chi_2 - \chi_1)}{2\chi_2 - (\chi_1 + \chi_3)}$$

ou encore en remplaçant χ_1, χ_2 et χ_3 par leurs valeurs déterminées expérimentalement directement ou par extrapolation ($\chi_1 = 4\,720.10^{-6}$, $\chi_2 = 1\,320.10^{-6}$, $\chi_3 = 0$) (fig. 1 et fig. 2) :

$$a = \frac{\chi.10^6 - 2\,640\,(1-\alpha)}{2\,080}$$
$$b = \frac{4\,720\,(1-\alpha) - \chi.10^6}{1\,040}$$
$$c = \frac{\chi.10^6 + 6\,800\alpha - 4\,720}{2\,080}.$$

Le calcul de a, b, c permet donc la détermination des proportions suivant lesquelles se trouve engagé le nickel dans les différents états de valence.

A titre d'exemple, nous avons effectué le calcul pour trois échantillons pris au hasard dans le tableau III.

α	$\chi_{Ni}^{25°} \cdot 10^6$	a	b	c
0,320	2 895	0,53	0,30	0,17
0,545	1 545	0,17	0,58	0,25
0,741	885	0,10	0,32	0,58

3. **Étude magnétique en fonction de la température.** — Les éléments de transition dont la couche 3 *d* est incomplète forment des composés doués de propriétés paramagnétiques de susceptibilité moléculaire corrigée du diamagnétisme.

$$\chi_M = \frac{N\mu^2}{3k\,(T-\theta)} = \frac{N p_{eff}^2 \mu_B^2}{3k(T-\theta)} = \frac{C}{T-\theta}$$

avec :

$$C = \frac{N\mu_B^2 p_{eff}^2}{3k}.$$

D'où :

$$p_{eff} = \sqrt{\frac{3k}{N\mu_B^2}} \cdot \sqrt{C} = 2{,}84\sqrt{C}$$

N = nombre d'Avogadro
μ = moment magnétique de la molécule,
k = constante de Boltzmann,
T = température en °K,
θ = température de Curie,
p_{eff} = moment magnétique effectif de la molécule en magnétons de Bohr.
β_B = magnéton de Bohr.
C = constante de Curie.

La courbe représentative de la fonction $1/\chi = f(T)$ est donc une droite de pente $1/C$ et d'abscisse à l'origine θ.

L'interaction des ions voisins a pour effet d'introduire un champ électrostatique asymétrique qui provoque le blocage des moments orbitaux des électrons 3 *d* sans influer sur leur moment de spin (15). Par suite :

$$p_{eff} = \sqrt{4\,S\,(S+1)}$$

au lieu de :

$$p_{eff} = \sqrt{L\,(L+1) + 4\,S\,(S+1)}.$$

Cette dernière formule s'appliquant à un gaz paramagnétique dans lequel les particules ne sont pas influencées par les champs électriques et magnétiques de leurs voisins. Dans les solides, les champs internes du cristal jouent un rôle encore plus important que dans les solutions et les substances n'obéissent plus, en général, à la loi de Curie mais à la loi de Curie-Weiss qui introduit le paramètre supplémentaire θ.

En fait, les valeurs expérimentales de p_{eff} montrent que souvent le moment orbital est seulement partiellement bloqué ; ceci est courant pour les composés faisant intervenir les ions de la deuxième moitié des éléments de transition à laquelle appartient le nickel. Effectivement, nous avons déterminé pour $Ni(OH)_2$:

$p_{eff} = 3{,}23\ \mu_B$ (p_{eff} théorique pour le spin seul $= 2{,}83\ \mu_B$)
$\theta = 21$ °K.

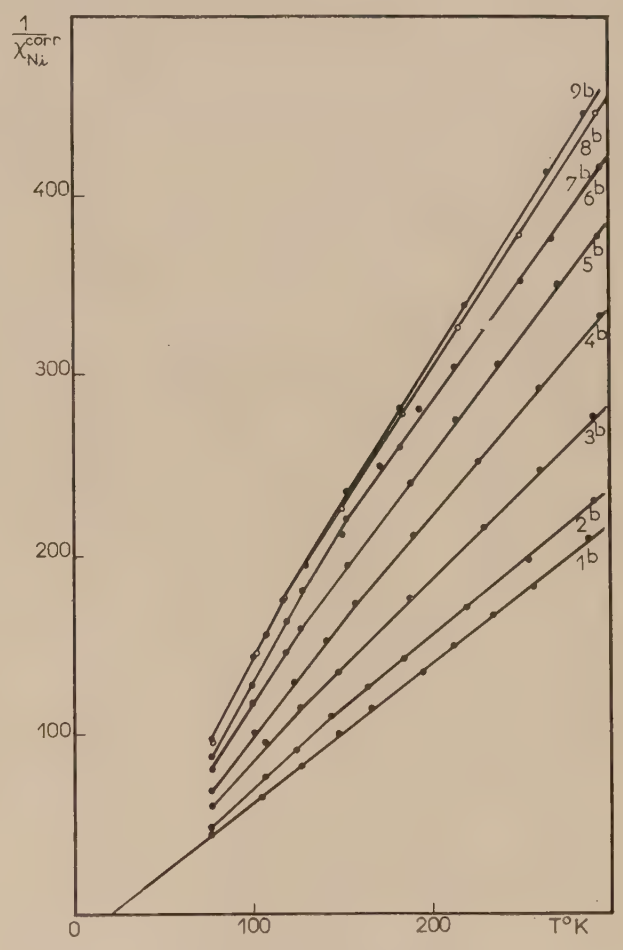


FIG. 3. — *Étude thermomagnétique des échantillons de la série b.*

D'autre part, les figures 3 et 4 relatives à l'étude thermomagnétique des échantillons montrent une courbure prononcée de la droite $1/\chi = f(T)$.

a) Celle-ci pourrait provenir du mélange de Ni (III) et Ni (II) dans les composés étudiés. Si χ_1 et χ_2, C_1 et C_2, θ_1 et θ_2 sont respectivement les susceptibilités atomiques, les constantes de Curie et les températures de Curie de Ni (III) et Ni (II) dans l'intervalle de température étudié :

$$\chi_1 = \frac{C_1}{T-\theta_1} \quad \text{et} \quad \chi_2 = \frac{C_1}{T-\theta_2}.$$

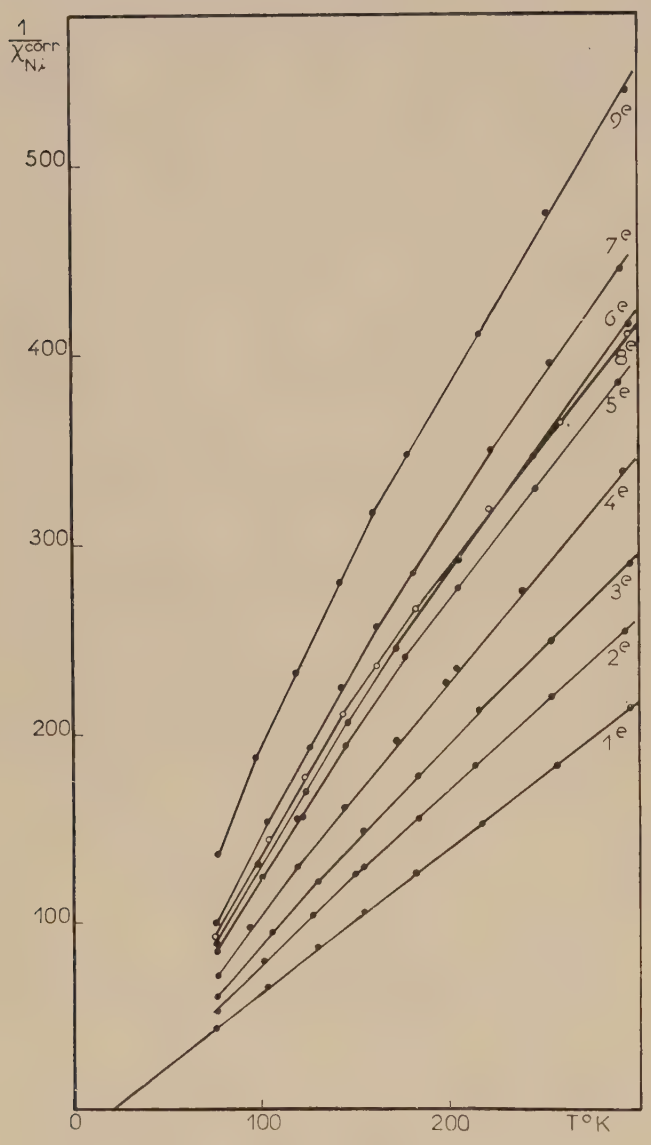


FIG. 4. — *Étude thermomagnétique des échantillons de la série e.*

Leur mélange suivant les fractions atomiques x et $1 - x$ a une susceptibilité telle que :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{(T - \theta_1)(T - \theta_2)}{aT - b} \quad \text{avec} \quad \begin{matrix} a = C_1 x + C_2 (1 - x) \\ b = C_1\theta_2 x + C_2\theta_1 (1 - x) \end{matrix}.$$

L'étude de cette fonction dans l'intervalle où elle a un sens physique conduit à la courbe représentative (C) (fig. 5) dont la courbure est effectivement de même sens que celle des figures 3 et 4.

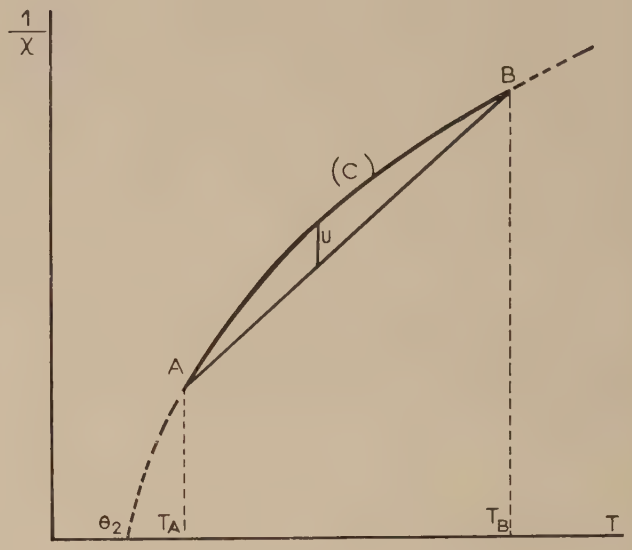


FIG. 5. — *Courbe représentative de la fonction* $\frac{1}{\chi} = \frac{(T - \theta_1)(T - \theta_2)}{aT - b}$.

L'intersection de (C) avec l'axe des températures a lieu pour la valeur de θ la plus élevée ; nous constatons que les faisceaux des courbes expérimentales convergent vers $\theta_2 = 21^\circ$ K de $Ni(OH)_2$ et par suite $\theta_1 \leqslant \theta_2$.

L'écart maximum u entre la courbe (C) et la sécante AB (fig. 5) correspond à :

$$T = \theta_1 + m\alpha + \sqrt{T'_A T'_B}$$

et a pour valeur :

$$u = \frac{m(1 - m)\alpha^2 \left(\sqrt{T'_A} - \sqrt{T'_B}\right)^2}{aT'_A T'_B}$$

en posant :

$$m = \frac{C_1 x}{C_1 x + C_2 (1 - x)}$$
$$\alpha = \theta_2 - \theta_1$$
$$T'_A = T_A - \theta_1 - m\alpha$$
$$T'_B = T_B - \theta_1 - m\alpha$$

Le calcul montre alors que, si nous posons $C_1 = 0{,}372$ (valeur théorique pour un composé possédant un électron non apparié), u est négligeable (*) dans les limites de précision de nos mesures et ne peut être décelé expérimentalement au cours d'une variation thermique de 77° à 300° K, pour des valeurs de θ_1 comprises entre 20° K et — 50° K. Pour obtenir des écarts comparables à ceux que nous avons observés, θ_1 devrait être infé-

(*) Une étude thermomagnétique effectuée sur un mélange équimoléculaire de $Ni(OH)_2$ et de $CuCl_2$, $2\,H_2O$ ($p_{eff} = 1{,}9\ \mu_B$, $\theta = -5^\circ$ K (16)) montre effectivement une parfaite linéarité de la courbe $1/\chi = f(T)$ avec une abscisse à l'origine égale à 21° K.

rieur à — 100° K, ce qui paraît peu vraisemblable ; nous donnerons ultérieurement un ordre de grandeur de θ_1 beaucoup plus satisfaisant.

b) Cabrera et Duperier (17) et Mlle Serres (18), au cours de l'étude du magnétisme des chlorures et sulfates de nickel, ont déjà interprété des écarts analogues avec la loi de Weiss par l'existence d'un paramagnétisme constant a superposé au paramagnétisme variable lié à la température et ont proposé la loi de variation suivante :

$$\chi - a = \frac{C}{T - \theta}$$

Cette correction, toutefois, ne permet pas de rectifier les courbes expérimentales en une seule droite mais plus généralement en deux portions de droite et on devrait alors admettre l'existence de deux états magnétiques différents suivant l'intervalle de température considéré.

c) Plutôt que de supposer une telle variation discontinue de p_{eff} à une certaine température, il semble plus logique de penser, comme Van Vleck (15) à une variation continue du moment magnétique car la condition de blocage du moment orbital qui est liée à la température doit alors être mieux remplie à basse température, ce qui entraîne une augmentation du moment observé en fonction de la température.

Chaque échantillon étant considéré comme un mélange de Ni (III) et Ni (II), sa susceptibilité est égale à :

$$\chi = x\chi_1 + (1 - x)\chi_2$$

La détermination de la pente de la tangente aux courbes expérimentales à la plus basse température de mesure (77° K) permet le calcul d'un moment magnétique p relatif à chaque composé qui peut être relié aux moments magnétiques p_1 et p_2 de Ni (III) et Ni (II) par (*) :

$$\frac{p^2}{T - \theta_2} = x\frac{p_1^2}{T - \theta_1} + (1 - x)\frac{p_2^2}{T - \theta_2}.$$

D'où :

$$p^2 = x\left(p_1^2\frac{T - \theta_2}{T - \theta_1} - p_2^2\right) + p_2^2.$$

Pour $x = 1$ (Ni (III) pur) :

$$p_2 = p_1^2\frac{T - \theta_2}{T - \theta_1}.$$

La figure 6 rapporte les valeurs de p^2 mesurées à basse température en fonction de x. On trouve une droite,

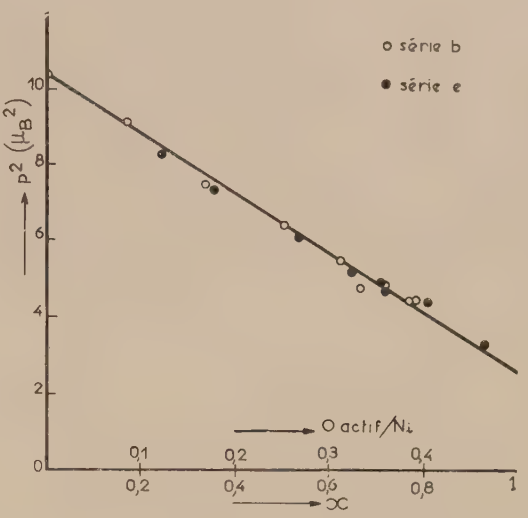


FIG. 6. — *Relation entre p^2 et le degré d'oxydation des échantillons des séries b et e.*

ce qui est conforme aux calculs précédents et l'extrapolation pour $x = 1$ conduit à :

$$p_1^2\frac{T - \theta_2}{T - \theta_1} = 2{,}6$$

d'où :

$$p_1^2\frac{56}{77 - \theta_1} = 2{,}6.$$

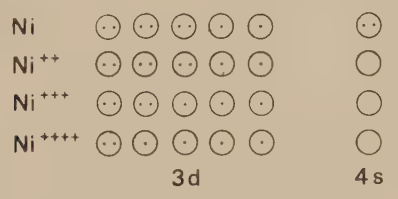
Cette unique relation entre p_1 et θ_1 ne permet évidemment pas de les déterminer de manière rigoureuse ; toutefois, comme le moment magnétique est en général voisin du moment de spin seul, il est alors possible de donner un ordre de grandeur de θ_1.

Nous montrerons ultérieurement que Ni (III) ne peut avoir que 3 ou 1 électrons non appariés. Dans le premier cas, à la valeur théorique $p_1 = \sqrt{15}\,\mu_B$, il correspondrait la valeur peu vraisemblable de $\theta_1 = -260°$ K et les résultats à température ordinaire que l'on obtiendrait pour les mélanges de Ni (II) et Ni (III) ne seraient pas conformes à la réalité. Au contraire, dans le dernier cas, à la valeur théorique $p_1 = \sqrt{3}\,\mu_B$, il correspond une valeur de θ_1 voisine de 10° K et on retrouve les résultats expérimentaux à température ordinaire si nous admettons une légère contribution orbitale sur le moment magnétique mesuré quand la température croît. On peut donc conclure que Ni (III) ne possède qu'un électron non apparié et en se reportant à la figure 2,

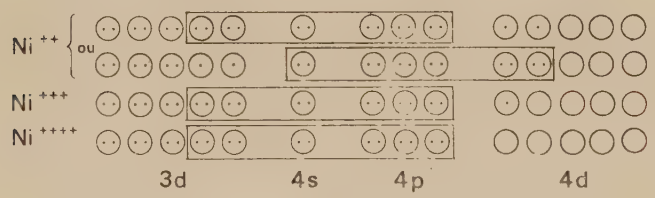
(*) Nous avons, pour cela, supposé qu'en première approximation, le point d'intersection de la tangente à la courbe $1/\chi = f(T)$ avec l'axe des températures est confondu avec θ_2.

il est permis de penser que Ni (IV) doit être diamagnétique dans les composés étudiés.

Les mesures magnétiques ont permis de montrer que NiOOHβ ne possède qu'un électron non apparié et que, lorsque l'oxydation se poursuit vers Ni (IV), à la limite, la susceptibilité paramagnétique devient nulle. On pourrait croire en considérant le schéma ci-dessous, que le moment magnétique devrait croître en même temps que le degré d'oxydation puisque Ni^{++}, Ni^{+++} et Ni^{++++} possèdent respectivement 2, 3 et 4 électrons non appariés.



Il est donc impossible d'envisager une telle structure, mais on doit au contraire considérer que le nickel partagera ses électrons avec les anions O^{--} et OH^- et le moment magnétique du composé dépendra du type de coordination. Depuis les travaux de Glemser et Einerhand (10), on sait que NiOOHβ a une structure hexagonale du type CdI_2, comme $Ni(OH)_2$, les cations occupant la moitié des lacunes octaédriques formées par les anions et il est bien connu que ces structures en feuillets témoignent toujours en faveur de liaisons à caractère covalent ; or, la coordinence 6-octaédrique fait intervenir les orbitales d^2sp^3 ; il est alors permis de penser que les ions OH^- ou O^{--} ayant leurs cases 2 p^6 complètes engagent un doublet dans chacun des trois atomes de nickel voisins en donant les configurations ci-dessous :

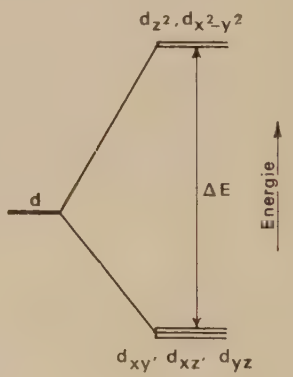


Quand les orbites $d^2\ sp^3$ ont été occupées par les électrons, Ni (II) et Ni (III) contiennent respectivement 2 et 1 électrons de plus qu'on ne peut en répartir sur les trois orbites 3 d disponibles ; on ne sait pas si ces électrons supplémentaires sont repoussés sur l'orbite 4 d ou 5 s, mais, comme le complexe octaédrique de Ni (II) fait intervenir les orbites 4 d et non 5 s et que le paramètre a de la maille élémentaire hexagonale de $Ni(OH)_2$ décroît au cours de l'oxydation, montrant ainsi une diminution du rayon covalent octaédrique de Ni (III) par rapport à celui de Ni (II), il est probable que la configuration utilisant les orbites 4 d pour Ni (III) soit exacte.

Les ions les plus électronégatifs tels que OH^- et O^{--} favorisent la formation de complexes à orbitales externes puisqu'ils concentrent les électrons autour d'eux : ceci correspond bien à la représentation que nous avons donnée pour $Ni(OH)_2$; au contraire l'électronégativité accrue de Ni^{3+} et Ni^{4+} a pour effet d'attirer fortement les électrons des anions avec formation de composés à orbitales internes et par conséquent diminution du paramagnétisme observé.

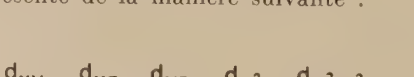
Précisons la structure à l'aide de la théorie du champ cristallin des coordinats ou des ligandes ou théorie du champ des ligandes. Cette théorie repose essentiellement sur le fait que les cinq orbitales 3 d dégénérées dans l'ion métallique gazeux deviennent différentes en présence d'un champ électrostatique dû aux ligandes (champ cristallin).

Ainsi dans le cas d'un complexe octaédrique, la position des différents niveaux d'énergie relatifs aux orbitales 3 d est représentée par la figure ci-dessous où ΔE



est la différence d'énergie entre les niveaux supérieurs et inférieurs. Les orbitales d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$ ayant leurs énergies accrues par rapport aux orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}, le remplissage électronique s'effectuera de la manière suivante : les trois premiers électrons occupent la série d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} dont l'énergie est la plus basse ; ensuite les électrons supplémentaires occuperont soit les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ si l'énergie d'appariement électronique est supérieure à ΔE (champ cristallin faible), soit s'apparieront dans les orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} si ΔE est supérieur à l'énergie d'appariement de deux électrons (champ cristallin fort).

$Ni(OH)_2$ ayant la configuration d^8 peut donc être représenté de la manière suivante :



quelle que soit la force du champ cristallin : étant donné la position de OH^- dans la série spectrochimique ou de Fajans-Tsuchida, il est probable que ΔE est réellement inférieur à l'énergie d'appariement électronique ; mais pour NiOOH Ni (III) et *a fortiori* pour Ni (IV), l'inégalité précédente doit changer de sens car ΔE est approximativement le double pour un ion trivalent que pour un ion divalent.

	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	
Ni III	⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙	⊙	○	$p_{calc.} = 1{,}73\ \mu_B$
Ni IV	⊙⊙	⊙⊙	⊙⊙	○	○	$p_{calc.} = 0\ \mu_B$

Cette hypothèse qui rend compte du comportement magnétique anormal du nickel dans un état de valence supérieur à 2 devrait évidemment faire l'objet d'une confirmation expérimentale par la mesure de l'énergie ΔE de dédoublement des orbitales *d* en déterminant les fréquences d'absorption dans le visible et l'ultraviolet, à vrai dire difficiles à réaliser sur des solides.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNÉTOCHIMIQUE DES OXYDES ET HYDROXYDES DE NICKEL PRÉPARÉS PAR VOIE SÈCHE

Parallèlement aux travaux effectués par voie humide, de nombreux auteurs ont essayé d'obtenir des oxydes supérieurs de nickel anhydres par voie sèche, en particulier à partir de $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O ; ayant constaté de profondes divergences entre les résultats obtenus (1), nous avons entrepris l'étude magnétochimique de la décomposition thermique de $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O sous vide et dans l'air ; nous avons également préparé NiOOHγ.

Décomposition de $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O sous vide

1. **Mode opératoire.** — Nous avons tout d'abord utilisé une thermobalance comportant essentiellement une spirale en métal à laquelle sont suspendus un micromètre et une nacelle contenant la substance étudiée ; celle-ci placée au milieu d'un four mobile verticalement subit une variation de poids au cours de la décomposition qui modifie la longueur de la spirale et provoque le déplacement du micromètre que l'on observe à l'aide d'une lunette ; en régime de chauffage continu de 150°/heure, la courbe thermogravimétrique enregistrée est représentée sur la figure 7.

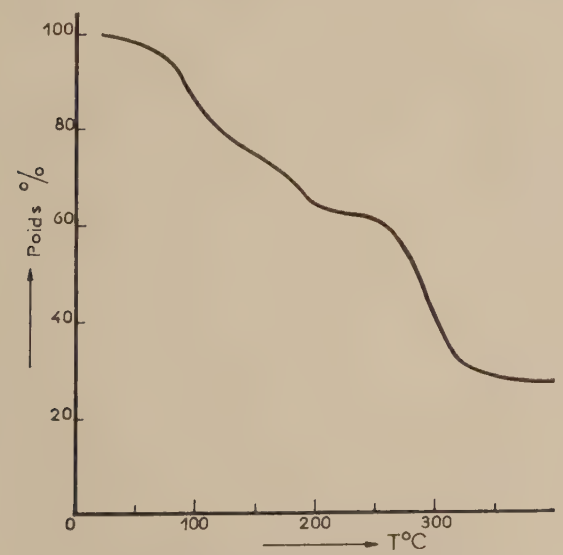


FIG. 7. — *Thermogravimétrie (150°/heure) de* $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O *sous vide.*

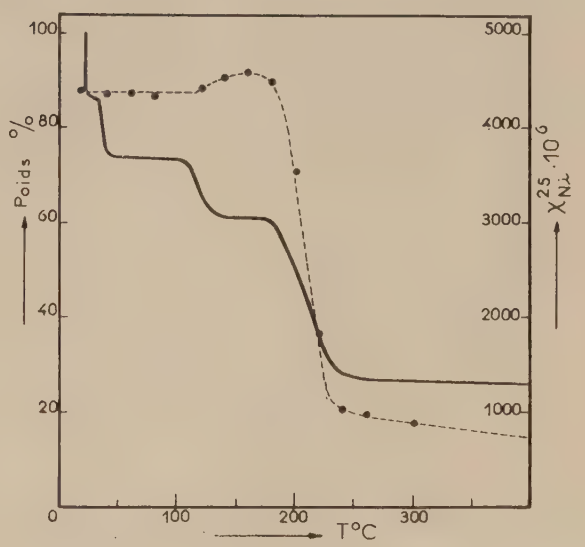


FIG. 8. — *Thermogravimétrie (10°/jour) et susceptibilité magnétique de* $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O *sous vide.*

Afin de mieux distinguer les différents paliers, nous avons également opéré par chauffage lent et discontinu de 10°/jour (fig. 8).

Ensuite, nous avons traité une quantité importante de nitrate suivant ce dernier mode de chauffage, d'abord dans une étude à vide, ensuite dans un four électrique, et nous avons prélevé à différentes températures des échantillons que nous avons analysés, examinés aux rayons X et dont nous avons mesuré les propriétés magnétiques.

2. **Analyse.** — Le nickel a été dosé par électrolyse comme précédemment, la teneur en NO_3^- a été évaluée par la méthode classique de Kjeldahl (réduction de NO_3^- en NH_3 par l'alliage de Dewarda en présence d'une solution de potasse) ; le dosage de l'eau a été fait par la méthode de Karl Fischer : l'appareil utilisé est un titrimètre automatique Prolabo parfaitement étanche dont l'une des burettes est équipée d'une valve électromagnétique. Enfin, la détermination par iodométrie du pouvoir oxydant des échantillons peu solubles prélevés à une température supérieure à 180° a été réalisée sous atmosphère inerte (argon) dans l'appareil représenté sur la figure 9 inspiré d'un article de Dyer, Borie et Smith (19) : après avoir mis l'ensemble de l'appareil sous atmosphère d'argon, on verse de l'ampoule à brome une solution de HCl (6 N) préalablement dégazée dans l'erlenmeyer contenant la prise d'essai et 1 g de KI ; après dissolution, l'excès d'acide est partiellement neutralisé par une solution de NaOH (N) et l'iode libéré est dosé par une solution titrée d'hyposulfite.

Les spectres de rayons X ont été réalisés dans des conditions identiques à celles décrites dans la première partie.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau V ; nous n'avons toutefois pas mentionné la teneur en O actif car, seuls, les échantillons I à O sont légèrement oxydants, le rapport O_{actif}/Ni ne dépasse pas 0,035, valeur maximale obtenue pour l'échantillon K.

3. **Propriétés magnétiques.** — Les susceptibilités magnétiques à température ordinaire (tableau V et fig. 8) et entre 77° K et la température ordinaire (tableau VI) ont été mesurées et les calculs ont été effectués de la même manière que pour les hydroxydes supérieurs de nickel (correction diamagnétique pour $NO_3^- = -14.10^{-6}$).

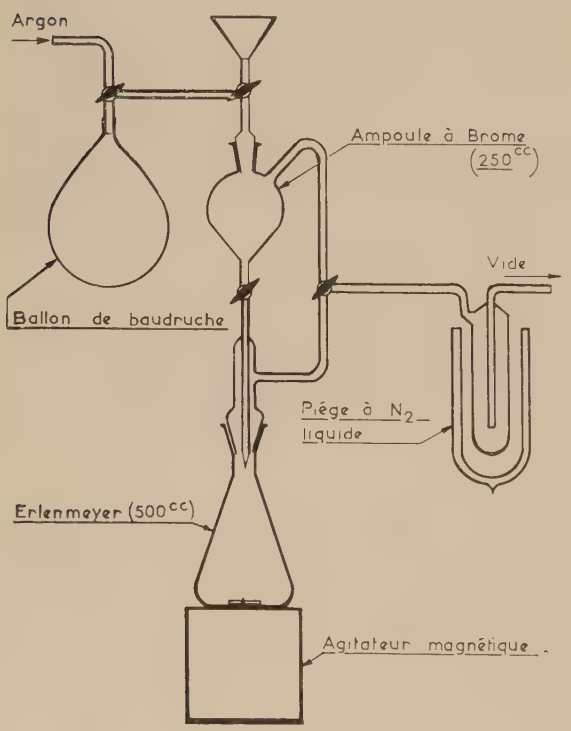


FIG. 9. — *Appareil de dosage du degré d'oxydation des produits de décomposition du nitrate de nickel.*

Décomposition de $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O dans l'air

Cette étude a été menée d'une manière, en tout point, rigoureusement identique à la précédente : les résultats sont portés dans les tableaux VII et VIII et les figures 10 et 11.

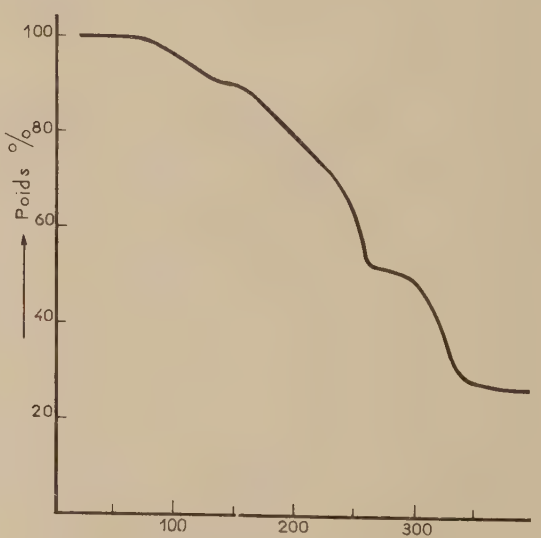


FIG. 10. — *Thermogravimétrie (150°/heure) de* $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O *dans l'air.*

TABLEAU V. — *Décomposition thermique de* $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O *sous vide.*

Échantillon	Température de prélèvement (° C)	Formules	Spectres X	$\chi^{25°}_{Ni} \cdot 10^6$ (*)
A	—	$Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O	$Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O	4 390
B	20	$Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O	$Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O + $\varepsilon Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O	4 390
C	40	$Ni(NO_3)_2$, 2,25 H_2O	$Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O + $Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O	4 350
D	60	$Ni(NO_3)_2$, 2,1 H_2O	*Idem*	4 350
E	80	$Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O	$Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O	4 320
F	120	$Ni(NO_3)_2$, 1,5 H_2O	$Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O + $Ni(NO_3)_2$	4 390
G	140	$Ni(NO_3)_2$, 0,1 H_2O	*Idem*	4 530
H	160	$Ni(NO_3)_2$	$Ni(NO_3)_2$	4 580
I	180	$Ni(NO_3)_2$	*Idem*	4 480 (4 580)
J	200	0,73 $Ni(NO_3)_2$ + 0,27 NiO	$Ni(NO_3)_2$ + NiO	3 520 (3 515)
K	220	0,28 $Ni(NO_3)_2$ + 0,72 NiO	*Idem*	1 820 (1 740)
L	240	0,07 $Ni(NO_3)_2$ + 0,93 NiO	*Idem*	1 015 (910)
M	260	0,05 $Ni(NO_3)_2$ + 0,95 NiO	NiO	965 (832)
N	300	$\varepsilon Ni(NO_3)_2$ + NiO	*Idem*	875
O	400	NiO	*Idem*	730

(*) Les nombres entre parenthèses représentent les susceptibilités magnétiques calculées à partir de la composition déterminée par analyse chimique.

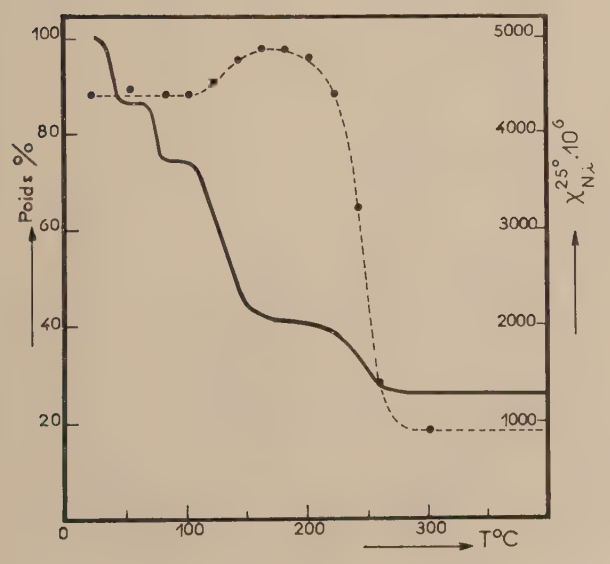


FIG. 11. — *Thermogravimétrie (10°/jour) et susceptibilité magnétique de* $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O *dans l'air.*

Préparation de NiOOHγ

Glemser et Einerhand (10) signalent la préparation d'un hydroxyde de nickel trivalent NiOOHγ par fusion d'un mélange NaOH + Na_2O_2 dans un creuset en nickel et hydrolyse des produits formés ; nous avons repris cette préparation. L'attaque du creuset de nickel a été poursuivie pendant 24 heures environ. Le produit ainsi obtenu a été lavé abondamment en ayant soin d'éliminer les flocons de $Ni(OH)_2$ formés au cours de l'hydrolyse ; nous avons ensuite effectué son analyse chimique, son spectre aux rayons X et son étude magnétique.

TABLEAU VI

Variation thermique de la susceptibilité magnétique des produits de décomposition de $Ni(NO_3)_2$. 6 H_2O *sous vide.*

A		B		C		D		E		F		H	
T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$
77	15 990	77	16 210	77	15 890	77	16 170	77	14 990	77	15 190	77	15 750
98	12 390	101	11 910	103	11 480	102	11 730	103	11 060	103	11 170	101	11 860
119	10 430	122	10 060	123	9 750	123	9 700	125	9 360	124	9 570	125	9 810
151	8 410	145	8 620	142	8 400	143	8 540	145	8 170	145	8 310	144	8 530
183	7 030	164	7 750	160	7 550	163	7 580	164	7 330	165	7 250	165	7 620
213	6 020	184	6 850	180	6 830	183	6 870	184	6 650	185	6 650	187	6 820
252	5 120	222	5 770	213	5 840	219	5 770	223	5 590	226	5 620	226	5 900
293	4 460	257	5 050	216	5 730	254	5 110	259	4 920	258	4 970	261	5 170
		289	4 520	252	5 110	291	4 450	291	4 420	294	4 440	289	4 720
				293	4 425								

I		J		K		L		M		N		O	
T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$
77	16 580	77	12 560	77	5 645	77	1 977	77	1 519	77	1 051	77	750
105	11 730	103	9 150	104	4 170	108	1 747	108	1 322	108	987	108	708
127	9 810	127	7 560	126	3 510	135	1 591	138	1 242	136	951	135	689
148	8 370	147	6 540	147	3 035	161	1 426	162	1 190	160	940	161	689
164	7 550	168	5 800	165	2 775	189	1 304	190	1 127	193	937	191	691
186	6 880	190	5 290	188	2 520	226	1 156	230	1 052	229	908	228	697
226	5 740	231	4 400	230	2 180	270	1 042	278	977	273	887	273	713
259	5 070	270	3 920	294	1 825	296	1 014	294	964	296	876	297	730
294	4 540	292	3 570										

Formule : $NiO_{1,499}$, 1,15 H_2O $\chi_{Ni}^{25°} = 2\,060.10^{-6}$

T° K	77	103	124	147	173	201	204	240	290
$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$ . .	11 980	7 300	5 780	4 620	3 740	3 170	3 140	2 610	2 120

Nous avons fait un essai d'oxydation de $Ni(OH)_2$ par le même mélange $NaOH + Na_2O_2$ en fusion ; après hydrolyse et lavage, l'analyse chimique, le spectre de rayons X et l'étude magnétique démontre la présence de NiO et non d'un oxyde supérieur.

Interprétation des résultats et discussion

1. **Décomposition du nitrate de nickel hexahydraté.** — *a)* **Étude chimique et cristallographique.** — La décomposition thermique de $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O conduit à NiO en passant successivement par les phases intermédiaires $Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O, $Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O et $Ni(NO_3)_2$ sous vide (tableau V et fig. 8) et $Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O, $Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O et $Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$ dans l'air (tableau VII et fig. 11) comme le montrent l'analyse chimique et les spectres de rayons X ; ces résultats confirment l'étude récente de Wiegel, Imelik et Laffitte (20) sur la pyrolyse de $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O dans l'air qui signalent pour la première fois la présence d'un sel basique dans la décomposition du nitrate ; on a pu constater que cette

TABLEAU VII

Décomposition thermique de $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O *dans l'air.*

Échantillon	Température de prélèvement (° C)	Formules	Spectres X	$\chi^{25°}_{Ni} \cdot 10^6$ (*)
A	—	$Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O	$Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O	4 390
B′	50	$Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O	$Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O + $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O	4 450
C′	80	$Ni(NO_3)_2$, 2,1 H_2O	$Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O + $Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O	4 410
D′	100	$Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O	$Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O	4 390
E′	120	0,62 [$Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O] + 0,13 [$Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$]	$Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O + $Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$	4 520
F′	140	0,21 [$Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O] + 0,26 [$Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$]	*Idem*	4 750
G′	160	1/3 [$Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$]	$Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$	4 870
H′	180	1/3 [$Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$]	*Idem*	4 880
I′	200	0,31 [$Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$] + 0,06 NiO	$Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$ + NiO	4 780 (4 575)
J′	220	0,28 [$Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$] + 0,14 NiO	*Idem*	4 410 (4 190)
K′	240	0,18 [$Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$] + 0,46 NiO	*Idem*	3 220 (2 930)
L′	260	0,05 [$Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$] + 0,86 NiO	*Idem*	1 395 (1 280)
M′	300	z[$Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$] + NiO	NiO	905
N′	400	NiO	NiO	895

(*) Les nombres entre parenthèses représentent les susceptibilités magnétiques calculées à partir de la composition déterminée par analyse chimique.

décomposition sous un vide limité (10 mm Hg) ou dans un courant d'azote sec fait apparaître comme phase prépondérante $Ni(NO_3)_2$ avec seulement une faible proportion de $Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$, sa présence devant donc être attribuée à l'action de la vapeur d'eau libérée pendant le premier stade de déshydratation.

Bien que nous ayons constaté un faible pouvoir oxydant du produit de décomposition de $Ni(NO_3)_2$ et de $Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$, il ne pourrait être question de préparer NiO_2 ou même Ni_2O_3 par cette méthode et il est raisonnable de penser, comme Le Blanc et Sachse (21), à une adsorption d'oxygène sur NiO ; cette hypothèse se trouve, en outre confirmée par le fait que les courbes thermogravimétriques et de variation de la susceptibilité magnétique (fig. 8 et 11) ne présentent aucun palier qui pourrait correspondre à un oxyde supérieur défini.

b) **Étude magnétique à température ordinaire.** — Au début de la pyrolyse, soit sous vide, soit dans l'air (tableaux V et VII, fig. 8 et 11), la susceptibilité magnétique $\chi^{25°}_{Ni}$ reste constante, aux erreurs de mesure près ; $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O, $Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O et $Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O n'ont donc des susceptibilités magnétiques différentes qu'à cause de leur état différent d'hydratation ; au contraire, on constate une augmentation sensible de $\chi^{25°}_{Ni}$ pour $Ni(NO_3)_2$ et surtout pour $Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$; cela n'est pas surprenant pour le dernier composé car

TABLEAU VIII

Variation thermique de la susceptibilité magnétique des produits de décomposition de $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O *dans l'air.*

A		C′		D′		E′		F′		G′		H′	
T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$
77	15 990	77	16 290	77	15 650	77	18 350	77	18 910	77	24 920	77	24 790
98	12 390	102	11 870	101	11 560	105	12 450	103	14 300	102	16 500	101	16 290
119	10 430	127	9 720	128	9 560	126	10 430	124	11 750	127	12 760	124	12 970
151	8 410	150	8 260	148	8 380	148	8 740	145	9 970	149	10 450	125	12 680
183	7 030	171	7 360	166	7 440	189	6 950	169	8 490	169	9 080	146	10 580
213	6 020	186	6 750	188	6 570	229	5 770	189	7 520	194	7 800	169	9 030
252	5 120	220	5 790	227	5 570	264	5 100	225	6 330	235	6 300	193	7 850
293	4 460	250	5 200	264	4 980	296	4 555	262	5 340	267	5 440	230	6 380
		293	4 470	294	4 440			294	4 800	297	4 890	264	5 590
												298	4 885

I′		J′		K′		L′		M′		N′	
T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$	T° K	$\chi_{Ni}^{corr}.10^6$
77	24 920	77	21 420	77	13 960	77	2 985	77	1 069	77	1 040
100	16 950	103	14 480	100	9 730	109	2 230	118	935	106	941
130	12 220	105	14 040	129	7 280	139	1 940	135	922	135	914
157	9 790	130	10 960	158	5 870	160	1 775	158	912	162	905
189	7 780	150	9 240	186	4 980	194	1 645	186	908	190	902
225	6 520	180	7 580	225	4 170	235	1 510	224	902	227	899
263	5 550	215	6 160	263	3 610	280	1 430	276	902	270	905
294	4 840	251	5 390	296	3 240	294	1 390	296	905	295	896
		292	4 490								

la susceptibilité de Ni dans $Ni(OH)_2$ est supérieure à celle de Ni dans le nitrate de nickel.

($Ni(OH)_2 : \chi_{Ni}^{25°} = 4\,720.10^{-6}$, $Ni(NO_3)_2 : \chi_{Ni}^{25°} = 4\,580.10^{-6}$).

Dès que NiO apparaît, la susceptibilité décroît rapidement en même temps que sa teneur augmente mais est légèrement supérieure (tableaux V et VII) à la susceptibilité calculée à partir de la composition déterminée par analyse chimique en prenant respectivement pour $Ni(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$ et NiO les valeurs $\chi_{Ni}^{25°} = 4\,580.10^{-6}$, $4\,880.10^{-6}$ et 635.10^{-6} (22) mesurées expérimentalement. Cet écart doit être attribué à la présence d'une faible quantité de gaz paramagnétiques adsorbés (O_2 et NO_2) provenant de la décomposition du nitrate ; cette hypothèse trouve sa confirmation dans le fait que nous avons décelé un faible pouvoir oxydant des échantillons considérés et que l'écart est plus important au cours de la pyrolyse dans l'air que pour celle qui a été effectuée sous vide.

c) **Étude magnétique en fonction de la température.** — L'étude thermomagnétique (tableaux VI et VIII) permet le tracé des courbes $1/\chi = f(T)$ (fig. 12). Les points relatifs à $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O, $Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O, $Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O et $Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$ sont bien alignés et nous pouvons calculer les moments magnétiques effectifs et les températures de Curie de ces composés :

$Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O ⎫ $Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O ⎭	$p_{eff} = 3{,}26\ \mu_B$	$\theta = -10°K$(*)
$Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O	$p_{eff} = 3{,}32\ \mu_B$	$\theta = -20°K$
$Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$	$p_{eff} = 3{,}29\ \mu_B$	$\theta = 21°K$

(*) Cette valeur est en bon accord avec le résultat de Janes (23) : $p_{eff} = 3{,}24\ \mu_B$, $\theta = -7°$ K.

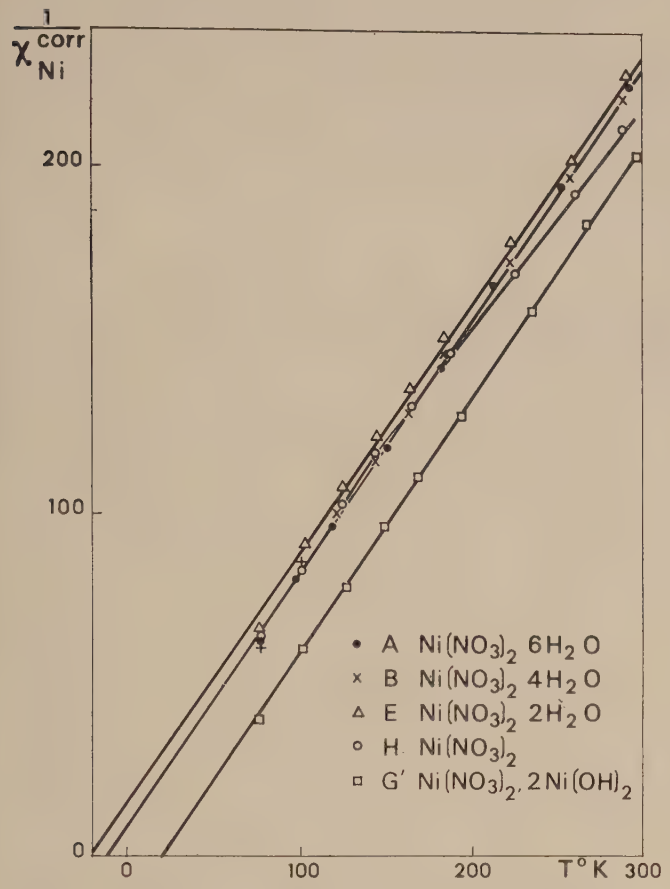


FIG. 12. — *Étude thermomagnétique des nitrates de nickel.*

Ces résultats indiquent une légère variation de θ alors que p_{eff} est remarquablement constant et approximativement égal au moment magnétique de $Ni(OH)_2$ ($p_{eff} = 3{,}23\ \mu_B$, $\theta = 21^\circ$ K) et d'autres sels de nickel, avec une contribution orbitale relativement forte.

Pour $Ni(NO_3)_2$, on constate une légère courbure de la droite $1/\chi = f(T)$: ce phénomène que l'on rencontre dans de nombreux composés du nickel a déjà fait l'objet d'une discussion dans l'étude précédente des hydroxydes supérieurs ; on peut approximativement scinder la variation thermomagnétique du nitrate de nickel anhydre en deux fractions :

entre 77 et 150° K	$p_{eff} = 3{,}21\ \mu_B$	$\theta = -4^\circ$K
entre 150 et 300° K	$p_{eff} = 3{,}50\ \mu_B$	$\theta = -34^\circ$K

Au fur et à mesure que NiO antiferromagnétique apparaît, la variation de $1/\chi$ en fonction de la température s'atténue et cesse d'être linéaire ; les susceptibilités mesurées sont encore ici systématiquement supérieures à la susceptibilité calculée à partir de la composition déterminée par analyse, des écarts considérables pouvant apparaître à 77° K : ceci s'explique aisément si on remarque que Ni^{++} (dans $Ni(NO_3)_2$ et dans $Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$) ont une susceptibilité à 77° K environ trente fois plus élevée que NiO (22) ; dans ce cas, aucune comparaison n'est plus possible car une faible erreur sur la détermination analytique de $Ni(NO_3)_2$ ou de $Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$ entraîne une erreur considérable sur la susceptibilité calculée. Nous constaterons seulement que les échantillons O et N' ont des susceptibilités supérieures à celle de NiO pur et que leur comportement thermomagnétique n'est pas conforme à celui de NiO (24) : un chauffage à 400° C n'est donc pas suffisant pour préparer NiO pur car il retient encore, soit un peu de nitrate, soit des gaz adsorbés : la détermination de l'état de pureté est donc ici beaucoup plus précise par voie magnétique que par voie chimique.

2. **Oxydation du nickel par le peroxyde de sodium.** — Les analyses chimique et cristallographique révèlent la formation de l'hydroxyde prévu NiOOHγ ; pour ce composé du nickel trivalent nous avons déterminé au moyen de la courbe $1/\chi = f(T)$ (fig. 13) :

$p_{eff} = 2{,}09\mu_B$ $\theta = 30^\circ$ K.

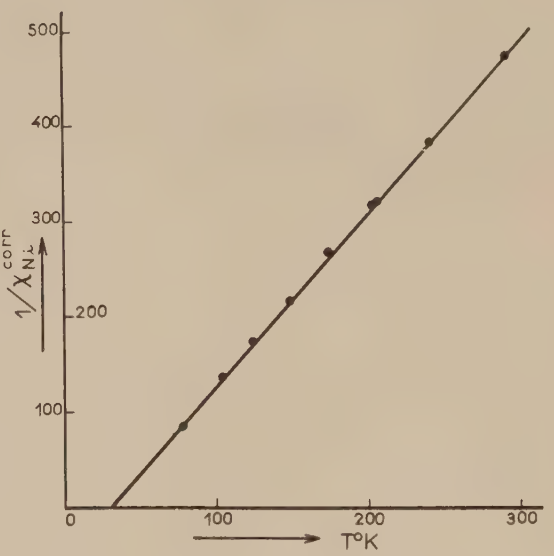


FIG. 13. — *Étude thermomagnétique de* γ-NiOOH.

Le moment magnétique effectif est supérieur à la valeur théorique du moment de spin (1,73 μ_B) d'un composé ne possédant qu'un électron non apparié ; la contribution du moment orbital au moment magnétique expérimental n'est donc pas négligeable et comparable à celle déterminée pour $Ni(OH)_2$.

Ce résultat est à relier à celui que nous avons déjà obtenu pour NiOOHβ, dont le moment magnétique correspond également à un seul électron non apparié

alors que l'ion libre Ni^{+++} en possède 3 ; ce phénomène que l'on retrouve dans les complexes organiques de Ni^{+++} semble donc être général et doit être attribué au fait que l'énergie du champ cristallin est supérieure à l'énergie d'appariement électronique, ce qui a pour conséquence d'entraîner une diminution corrélative du moment magnétique observé. De la même manière, on peut expliquer pourquoi les composés de Ni^{4+} ont un moment magnétique correspondant à 0 électron non apparié alors que l'ion libre Ni^{4+} en contient 4.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE MAGNÉTOCHIMIQUE DES TRANSFORMATIONS ÉLECTROCHIMIQUES DE L'HYDROXYDE DE NICKEL EN MILIEU ALCALIN

L'étude du comportement électrochimique des hydroxydes supérieurs de nickel en milieu basique présente un grand intérêt autant sur le plan théorique que pratique depuis la création des accumulateurs alcalins ; il n'est alors pas surprenant de constater que depuis plus d'un demi-siècle, de nombreux auteurs aient particulièrement porté leur attention sur ce sujet (1). Malgré les progrès réalisés grâce aux travaux récents de Briggs (25) et ses collaborateurs, Glemser et Einerhand (26) et Falk (27), certaines divergences et contradictions persistent encore. L'étude magnétique de l'évolution des hydroxydes de nickel en cours de polarisation en milieu alcalin comparée à leur étude magnétochimique paraît intéressante et susceptible d'apporter une contribution non négligeable à une meilleure compréhension du mécanisme charge-décharge de l'électrode positive d'hydroxyde de nickel.

Étude de $Ni(OH)_2$ mélangé à du graphite

1. **Élaboration d'une cellule de polarisation.** — Dans la fabrication industrielle des accumulateurs alcalins, $Ni(OH)_2$ n'étant pas conducteur est mélangé généralement à du graphite ou encore à du nickel en flocons ; mais ces électrodes ne peuvent convenir à un travail quantitatif pour de nombreuses raisons : en particulier, on ne connaît pas avec précision la quantité de matière active présente dans l'électrode et la nature des impuretés que celle-ci peut retenir ; de plus, la présence du nickel ferromagnétique qui joue le rôle de support ou d'enveloppe de l'électrode ne peut être tolérée pour une étude magnétique. Nous avons donc utilisé des cellules en plexiglas, matériau résistant bien aux solutions concentrées de potasse et faiblement diamagnétique ; le support de l'électrode d'hydroxyde de nickel est constitué par du graphite aggloméré ou une feuille de platine ; la contre-électrode est également en platine ; les cellules comportent enfin une électrode de référence Hg/HgO en contact avec la solution électrolytique.

Nous avons ainsi été amenés à réaliser plusieurs types de cellules de plus en plus perfectionnées jusqu'à ce que les essais effectués sur la matière active industrielle ($Ni(OH)_2$ = 80 p. 100, graphite : 20 p. 100) nous donnent satisfaction. Nous n'avons retenu que trois d'entre elles (fig. 14) qui ont été le plus couramment utilisées. La cellule I qui a servi pendant la période d'essais est essentiellement constituée par la cellule cylindrique C proprement dite au fond de laquelle repose le support d'électrode S en graphite ; une vis de serrage V perforée en plexiglas maintient la pastille P de matière active ($Ni(OH)_2$ + graphite) contre le support S ; à la partie supérieure, se trouve enfin la contre-électrode E en platine. Nous avons pu constater que le contact entre les grains de la matière active et celui de la matière active avec le support d'électrode est amélioré par l'emploi de pastilles et de support d'électrode en graphite plutôt qu'en platine. Cependant, le rendement déterminé à partir de la durée du premier palier de décharge n'excède pas 30 p. 100 de la valeur théorique calculée à partir de la transformation $Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}$. Cette valeur trop faible est certainement due au fait qu'une grande partie de matière active se trouve dans la cellule en dehors des lignes de courant, une certaine quantité risquant même de ne pas être atteinte par l'électrolyte.

Afin d'augmenter la surface de contact entre l'électrolyte et la matière active, nous avons placé à la séparation de ces deux phases un verre fritté F qui est maintenu à l'aide d'une bague de serrage B en plexiglas (fig. 14, cellules II et III). Une électrode R de référence Hg/HgO est également ajoutée au dispositif pour permettre les mesures de potentiel. Enfin, pour éviter que le dégagement gazeux important à la contre-électrode ne provoque des projections d'électrolyte à l'extérieur, nous avons adapté à chaque cellule un couvercle muni d'une rondelle, tous deux percés d'un trou disposé de manière à éviter les projections à l'extérieur tout en permettant le dégagement gazeux. Une parfaite étanchéité de la cellule a été obtenue en collant l'électrode de référence et le support d'électrode au moyen de Colloplex. Tous les résultats exposés ultérieurement proviennent de l'utilisation des cellules I et II.

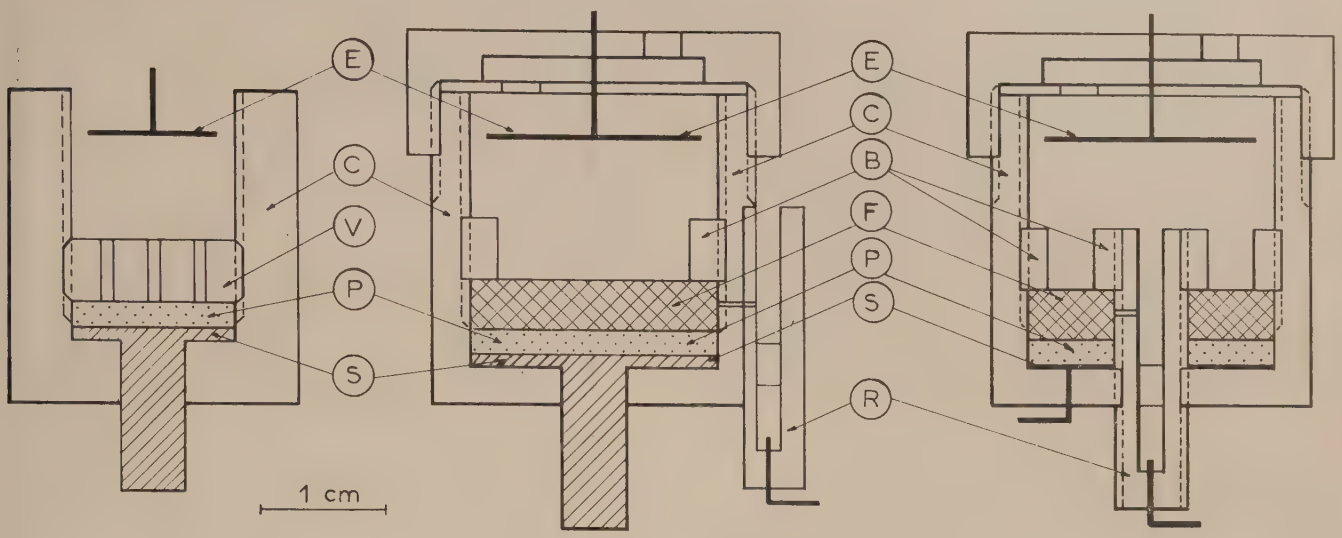


FIG. 14. — *Cellules de polarisation.*

2. **Montage de la cellule sur une balance magnétique.** — Afin de réduire au minimum les manipulations, toujours génératrices d'erreurs, nous avons placé la cellule reliée au circuit de polarisation en position de mesure sur la balance magnétique. Après avoir essayé différents dispositifs, le problème qui consistait à amener à la cellule des fils conducteurs avec des forces de liaison pratiquement nulles ou facilement mesurables a été résolu par l'emploi d'un ruban d'argent sans torsion de largeur et surtout d'épaisseur très faibles qui, placé horizontalement entre la cellule et un point d'appui extérieur, n'apportait pas de perturbation mesurable lorsque la hauteur de la cellule variait de plusieurs millimètres.

Le schéma de montage de la cellule sur la balance magnétique de Gouy-Pascal est représenté sur la figure 15. La cellule C à laquelle nous avons adapté une anse de verre est suspendue au fil de nylon fixé à la balance de précision B par l'intermédiaire d'une croix en verre V. Aux extrémités et au centre de la tige horizontale de celle-ci sont enroulés en a, b et c des fils de Pt d'extrémités respectives a_1 et a_2, b_1 et b_2 et c_1 et c_2. Les trois fils de Pt provenant de l'électrode d'oxyde de Ni, de la contre-électrode de Pt et de l'électrode de référence sont soudés en a_1, b_1 et c_1. De façon à maintenir l'ensemble bien rigide, les enroulements a, b et c qui auraient tendance à tourner autour de la tige de verre sont collés à celle-ci avec de l'araldite. Trois serre-fils S sont fixés sur les côtés de la cage de la balance de Pascal en D, E et F à la même hauteur que a_2, b_2 et c_2. Ils retiennent trois fils rigides d'extrémité a_3, b_3 et c_3 ; entre a_2 et a_3, b_2 et b_3 et c_2 et c_3, on soude à chaque extrémité trois fils a_2a_3, b_2b_3 et c_2c_3 de ruban d'Ag sans torsion (largeur : 15/100 mm épaisseur : 1,5/100 mm). Enfin on établit la liaison avec les trois bornes du relai R à l'aide de fil de cuivre. De celles-ci on pourra alors fermer le circuit sur le générateur de courant et les

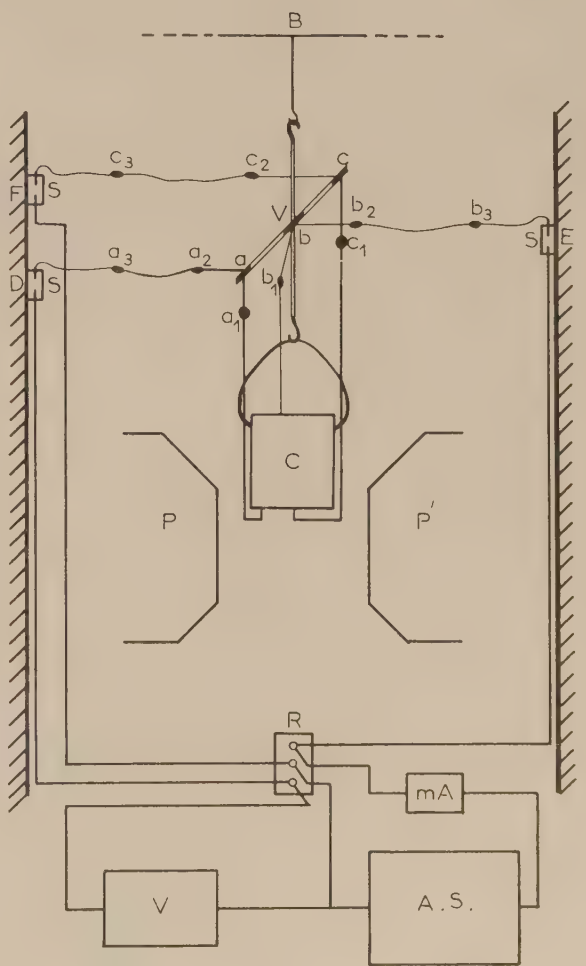


FIG. 15. — *Montage de la cellule sur la balance magnétique.*

appareils de mesure. L'ensemble cellule C — croix en verre V — balance de précision B peut se déplacer verticalement dans le champ magnétique existant entre les pièces polaires P et P' de l'électro-aimant à l'aide d'un cric mû par un moteur électrique. La cellule C est suspendue à l'aide d'un fil de nylon au plateau d'une balance de précision (1/10 mg). Le circuit de polarisation comprend une alimentation stabilisée soit en courant, soit en potentiel, SOLEA type ASC 3C et un milliampèremètre. Le potentiel de l'électrode d'oxyde de Ni est mesuré par rapport à l'électrode de référence à l'aide d'un potentiomètre A. O. I. P. ou directement enregistré sur un galvanomètre enregistreur S. E. F. R. A. M., genre Graphispot, type G. R. V. A. C. ayant une impédance d'entrée de 4 MΩ/V.

3. **Résultats préliminaires.** — Nos premières mesures ont été effectuées avec un mélange $Ni(OH)_2$ + graphite d'origine industrielle à l'aide de la cellule I (fig. 14) ; celle-ci, placée dans l'entrefer est déplacée verticalement dans le champ magnétique et on a mesuré pour chaque position la force magnétique F et la hauteur *h* de la cellule rapportée à un repère fixe à l'aide d'un cathétomètre (fig. 16).

La charge de la cellule de polarisation pendant 20 heures par un courant en milliampères correspondant à 1/10 de la capacité théorique exprimée en milliampères et calculée à partir de la transformation $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$ provoque une importante diminution du paramagnétisme de $Ni(OH)_2$; d'autre part, celle-ci est d'autant plus grande que la capacité prise par l'électrode est plus importante ; on remarque également que lorsque le nombre de cycles de charge-décharge augmente, la capacité de l'électrode croît jusqu'à une valeur limite : on dit que la matière active est alors « formée ».

Les courbes (5) (7) et (9) relatives à la matière active déchargée indique une remontée du paramagnétisme qui toutefois ne reprend pas sa valeur initiale. Ceci indiquerait que la cellule déchargée contient encore du nickel dans un état de valence supérieur à 2 ce qui est conforme aux déductions de Briggs et ses collaborateurs (25) qui trouvent des quantités non négligeables d'oxygène actif dans les électrodes complètement déchargées.

Il est nécessaire avant de tirer des conclusions sur l'hydroxyde de nickel de connaître parfaitement le rôle du graphite dans l'électrode : dans ce but nous avons repris les expériences précédentes sur une électrode de graphite (pastille de paillettes de graphite nucléaire) ; nous avons alors obtenu le réseau des courbes représenté sur la figure 17 ; on constate alors que si la charge ne semble pas affecter sensiblement le magnétisme du graphite, la décharge provoque au contraire une diminution non réversible de son diamagnétisme ; toutefois, comme la quantité de graphite considérée ici est très supérieure à celle contenue dans une électrode composée de $Ni(OH)_2$ mélangée au graphite (fig. 16), les variations magnétiques provoquées par le graphite au cours de la charge et de la décharge d'une pastille de matière active sont très faibles (2 à 3 p. 100 environ de la variation totale de la force magnétique) et peuvent, par suite, être négligées en première approximation.

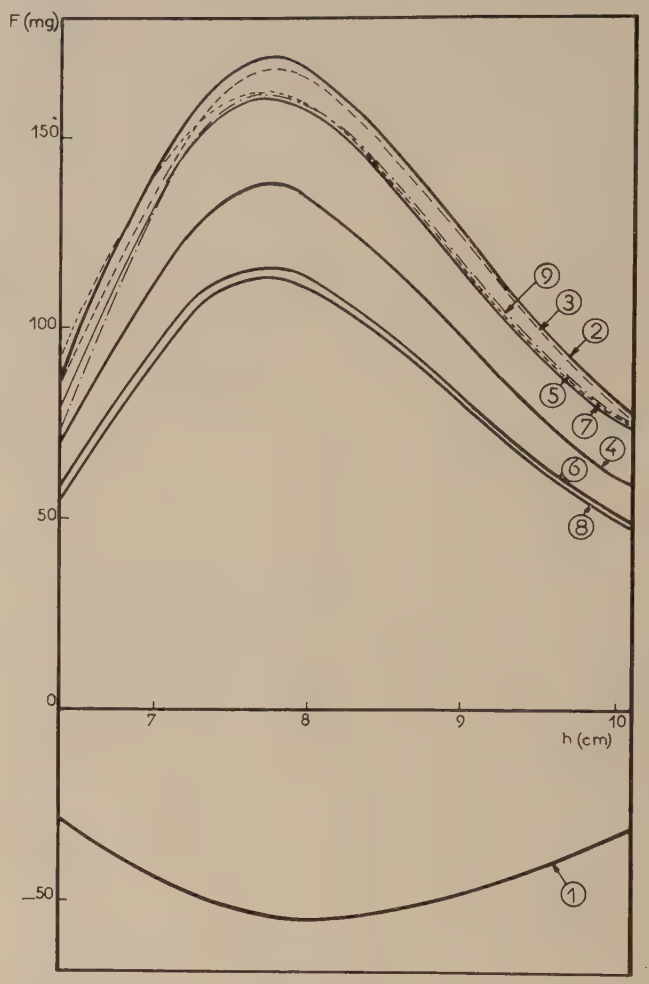


FIG. 16.

(1) Cellule vide (14,001 g).
(2) Cellule + pastille de $Ni(OH)_2$ et graphite (1,036 g).
(3) Cellule + pastille + KOH-SN (0,470 g).
(4) Cellule chargée 20 heures à 24 mA.
(5) Cellule déchargée (capacité correspondant au premier palier de décharge = 38 mAh).
(6) Cellule rechargée 20 heures à 24 mA.
(7) Cellule déchargée (capacité correspondant au premier palier de décharge = 62 mAh).
(8) Cellule rechargée 20 heures à 24 mA.
(9) Cellule déchargée (capacité correspondant au premier palier de décharge = 67 mAh).

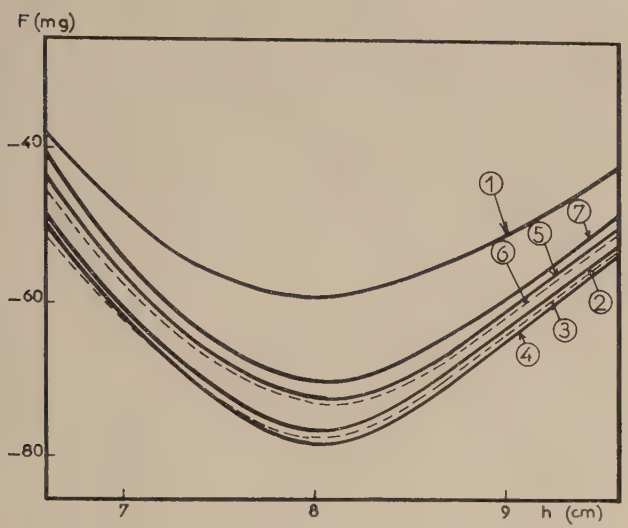


FIG. 17.

(1) Cellule vide (13,994 g).
(2) Cellule + pastille de graphite (1,108 g).
(3) Cellule + pastille + KOH-5N (0,332 g).
(4) Cellule chargée 20 heures à 25 mA.
(5) Cellule déchargée 20 heures à 25 mA.
(6) Cellule rechargée 20 heures à 25 mA.
(7) Cellule déchargée 20 heures à 25 mA.

4. **Étude quantitative.** — Afin de pouvoir effectuer une étude magnétique quantitative, il est indispensable d'opérer sur des produits rigoureusement purs. $Ni(OH)_2$ a été préparé par la méthode de Teichner (28) et nous avons broyé dans un mortier en carbure de bore du graphite nucléaire en ne retenant que la partie passant à travers le tamis de 25 μ.

Il fallait ensuite mélanger intimement les deux composés de façon à obtenir à la charge une capacité suffisante ; nous avons, dans ce but, utilisé un mortier en agate et en carbure de bore et malgré un brassage et un broyage de plusieurs heures, nous ne sommes pas parvenus à de bons résultats ; nous avons également essayé sans succès un broyeur constitué d'un pot muni intérieurement d'un revêtement en carbure de bore dans lequel tourne à une vitesse variable, pouvant atteindre 12 000 tours/minute, un couteau en carbure de bore. Le seul procédé qui nous ait donné satisfaction consistait en un broyage du mélange à l'aide d'un microbroyeur Dangoumau : un pot en carbure de tungstène contenant le produit à broyer et des billes également en carbure de tungstène est animé d'un mouvement de va-et-vient très rapide (700 par minute).

Afin d'améliorer encore le contact entre l'hydroxyde de nickel et le graphite, nous avons préparé directement le mélange en ajoutant la quantité calculée de poudre de graphite (< 25 μ) à la solution ammoniacale de nitrate de nickel ; de la solution fortement agitée et chauffée, $Ni(OH)_2$ précipite en enrobant les grains de graphite présents dans la solution. Cette poudre dans laquelle $Ni(OH)_2$ et le graphite sont en contact intime a toutefois dû être soumise à un broyage dans le pot en carbure de tungstène pour la rendre conductrice. Par ce dernier procédé, nous avons obtenu la matière active qui, donnant le meilleur rendement de charge, a donc été choisie pour la suite de notre étude ; le mélange ainsi préparé contient 79,5 p. 100 de $Ni(OH)_2$ ($Ni = 8{,}58.10^{-3}$ at.g/g) et sa susceptibilité magnétique spécifique à 25° C est :

$$\chi^{25} = 39{,}3.10^{-6}.$$

Il a été soumis à trois cycles de charge-décharge à l'aide de la cellule II (fig. 14) ; les mesures magnétiques ont été effectuées en cours de polarisation et le potentiel de l'électrode a été noté au moment de la mesure ; pour ce faire, la cellule a été maintenue fixe dans l'entrefer à la hauteur la plus favorable, c'est-à-dire où la force mesurée est maximale. Lorsque les corrections dues à la coupelle vide et à l'électrolyte sont déterminées à l'avance, il est alors possible de calculer la force magnétique à laquelle est soumise uniquement la pastille de matière active et, par suite, de mesurer la susceptibilité magnétique χ' de celle-ci.

Si χ et χ'' (*) sont respectivement les susceptibilités spécifiques moyennes de l'hydroxyde de nickel et du graphite et x la fraction massique de $Ni(OH)_2$ dans la matière active, nous avons la relation :

$$x\chi + (1 - x)\chi'' = \chi'$$

d'où :

$$\chi = \frac{\chi' - (1 - x)\,\chi''}{x}$$

et la susceptibilité χ_{Ni} de l'atome-gramme de nickel est égale à :

$$\chi_{Ni} = [\chi' - (1 - x)\chi''] \frac{M}{x}$$

M étant la masse moléculaire de l'hydroxyde de nickel et x/M la teneur en nickel exprimée en at.g/g du mélange ($= 8{,}58.10^{-3}$).

On obtient finalement (*) :

$$\chi_{Ni} = \frac{\chi' + 1{,}34.10^{-6}}{8{,}58.10^{-3}}.$$

Les susceptibilités χ_{Ni} de l'hydroxyde de nickel en

(*) $\chi'' = -6{,}7.10^{-6}$. Bien que le graphite soit fortement anisotrope, nous pouvons utiliser cette valeur moyenne à cause de la très faible dimension des grains de graphite, de sa faible proportion au sein de la matière active et surtout parce qu'une erreur sur le terme $(1 - x)\chi''$ influe relativement peu sur le résultat final.

cours de polariastion positive et négative déterminées à l'aide de cette formule ont ensuite été corrigées du diamagnétisme et ramenées à 25° C. Les valeurs $\chi^{25°}_{Ni}$ ainsi obtenues sont portées en fonction du temps de charge et de décharge sur la figure 18, où sont également représentées les variations de potentiel de l'électrode. Comme précédemment, nous avons utilisé un courant de polarisation tel que la réaction $Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+}$ soit théoriquement réalisée en 10 heures ; en outre, avant chaque décharge, l'électrode chargée a été laisée au repos pendant 1 heure. De la même manière, nous avons effectué une autre série de cinq cycles de charge-décharge à l'aide de la même matière active : les résultats sont représentés sur la figure 19.

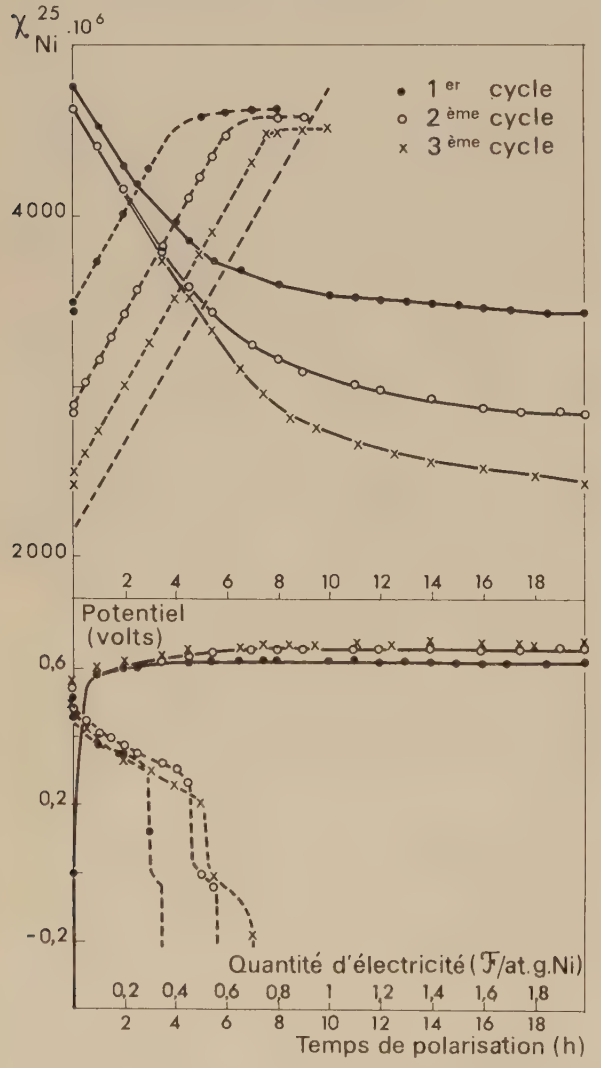


FIG. 18. — *Relation entre la susceptibilité magnétique, le potentiel et le temps de polarisation d'une électrode d'hydroxyde de nickel*

——— : charge,
— — — — : décharge.

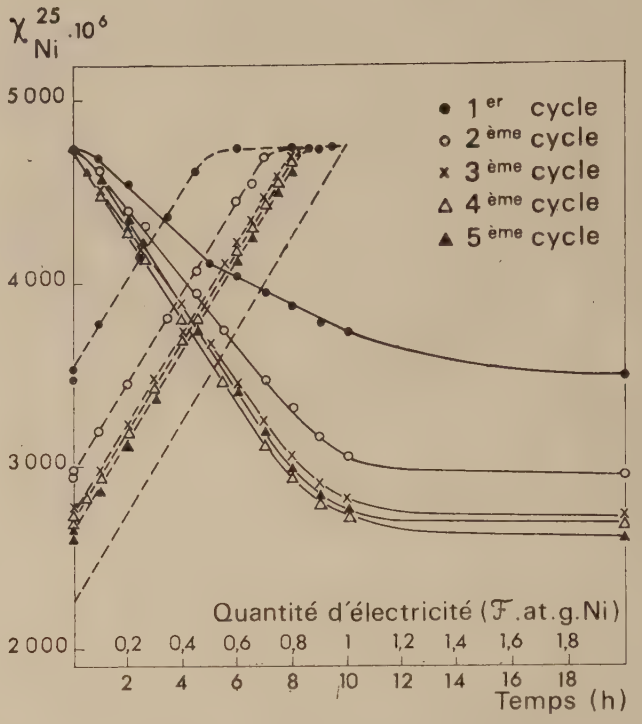


FIG. 19. — *Relation entre la susceptibilité magnétique et le temps de polarisation d'une électrode d'hydroxyde de nickel*

——— : charge,
— — — — : décharge.

5. **Interprétation des résultats et discussion.** — Au cours de la charge, la décroissance de $\chi^{25°}_{Ni}$ rapide tout d'abord, devient ensuite de plus en plus lente : le nombre d'ions Ni^{++} transformés en Ni^{+++} pendant un temps donné et, par conséquent, le rendement de charge diminuent quand la durée de la charge augmente. Au contraire, à la décharge, la susceptibilité magnétique de l'hydroxyde de nickel croît proportionnellement au temps de polarisation jusqu'à ce que l'électrode soit complètement déchargée. Ces variations sont d'autant plus importantes que le nombre de cycles augmente : conformément à nos premiers résultats, ceci révèle un accroissement de la capacité de l'électrode jusqu'à une certaine limite atteinte au quatrième cycle de charge-décharge (fig. 19).

Il est intéressant de noter le remarquable parallélisme des courbes relatives aux variations magnétiques de l'hydroxyde de nickel pendant la décharge ; comme le courant de décharge a été choisi tel que la transformation Ni (III) → Ni (II) soit effectuée exactement en 10 heures, le tracé d'une droite parallèle aux courbes précédentes et passant par la valeur initiale de la susceptibilité de l'hydroxyde de nickel pour un temps de 10 heures (fig. 18 et 19) donne au temps $t = 0$ la susceptibilité de Ni (III) ou plus exactement la suscep-

tibilité de l'hydroxyde de nickel de valence égale à 3 en valeur moyenne car les états de valence 2, 3, 4 peuvent être engagés simultanément dans la matière active chargée. Nous déterminons ainsi les valeurs :

$$\chi_{Ni}^{25°} = 2\,150.10^{-6} \text{ (Fig. 18)}$$
$$\chi_{25}^{Ni} = 2\,240.10^{-6} \text{ (fig. 19)}.$$

En adoptant la valeur moyenne $\chi_{Ni}^{25°} = 2\,200.10^{-6}$, nous constatons que celle-ci est très supérieure à la valeur $\chi = 1\,320.10^{-6}$ trouvée pour NiOOHβ, ce qui révèle la présence de Ni (II), Ni (III) et Ni (IV) dont les fractions atomiques respectives peuvent être calculées (cf. 1re partie) :

$$a = c = 0{,}423 \qquad b = 0{,}154.$$

Les courbes (fig. 18) représentant les variations de potentiel de l'électrode (*) en fonction du temps de polarisation sont conformes à celles que l'on obtient généralement pour les électrodes d'hydroxyde de nickel dans les accumulateurs alcalins (1). La présence d'un second palier de décharge à environ 0 V a été expliquée par la réduction d'oxygène adsorbé soit par le graphite (29), soit par l'hydroxyde (27) ; dans ce cas, la susceptibilité magnétique devrait décroître ; or, aucune anomalie n'apparaît sur les courbes représentant les variations magnétiques en fonction du temps de décharge, la même droite couvrant toute la décharge ; cette hypothèse doit donc être rejetée et nous devons, au contraire, admettre que la réduction de l'hydroxyde supérieur de nickel se poursuit jusqu'au début du dégagement d'hydrogène (à environ 1 V).

Étude de $Ni(OH)_2$ imprégné dans des électrodes de platine fritté

1. **Mode opératoire.** — Industriellement, les électrodes contenant du graphite ou des flocons de nickel traditionnellement employés pour rendre la matière active conductrice ont de plus en plus tendance à laisser la place aux électrodes de nickel fritté et imprégnée de $Ni(OH)_2$. Ici encore, la présence de nickel ferromagnétique ne pouvant être tolérée pour notre étude, nous avons utilisé des électrodes en platine fritté : celles-ci sont constituées par un disque de platine fritté (diamètre : 2 cm ; épaisseur : 2 et 3 mm) reposant sur une feuille de platine (diamètre : 2 cm ; épaisseur : 0,5 mm) au centre de laquelle est soudé un fil de platine ; les pores sont de très faibles dimensions (quelques μ) et la porosité est de 60 p. 100 environ.

Après imprégnation sous vide au moyen de $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O à 50° C, $Ni(OH)_2$ est précipité à l'aide de NaOH — 5 N à 80° C (durée : 4 heures) ; l'électrode est ensuite lavée à l'eau, à 80° C, pendant 4 heures et enfin séchée à l'étuve pendant 15 heures à 110° C. La polarisation de l'électrode en milieu alcalin (KOH — 5 N) a été réalisée dans une cellule C en verre comprenant une électrode R de référence Hg/HgO et une contre-électrode E en platine (fig. 20). Immédiatement après

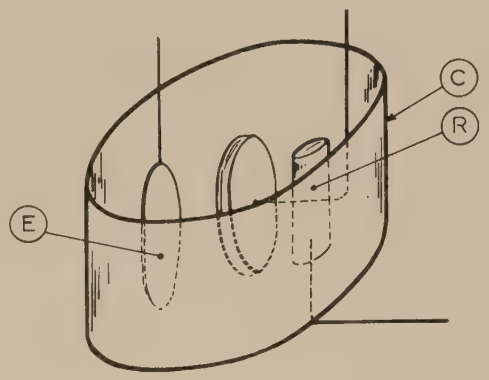


FIG. 20. — *Cellule de polarisation.*

avoir chargé l'électrode pendant un temps donné (1/2 heure, 1 heure, ... jusqu'à 16 heures), en utilisant un courant tel que la réaction Ni (II) → Ni (III) soit théoriquement effectuée en 4 heures, nous avons déterminé le potentiel, la susceptibilité magnétique et le degré d'oxydation de l'hydroxyde de nickel ; l'analyse chimique a été faite en maintenant pendant 4 heures en atmosphère inerte (azote R) l'électrode dans une solution agitée de SO_4H_2 — 4 N (50 cm³) en présence de KI ; après neutralisation partielle par 150 cm³ de NaOH — N, la quantité d'iode libérée et la teneur en nickel sont respectivement dosées par une solution d'hyposulfite N/50 et par cyanométrie (5). Nous avons également effectué des mesures en cours de décharge, l'électrode ayant été au préalable chargée pendant 16 heures.

(*) Ces potentiels ont été relevés en présence du courant de polarisation car, au repos, nous aurions dû pour obtenir l'équilibre attendre plusieurs heures pendant lesquelles l'électrode aurait certainement évolué de manière notable. Ces potentiels n'ont donc en eux-mêmes que peu d'intérêt et nous ne considérerons que l'allure générale de leur variation.

2. **Résultats.** — Ils sont réunis dans le tableau IX et les figures 21 et 22

TABLEAU IX

Propriétés des électrodes de platine fritté imprégnées de $Ni(OH)_2$ *en cours de polarisation.*

	Temps de polarisation (heures)	O_{actif}/Ni	$\chi^{25°}_{Ni} \cdot 10^6$	Potentiel (V)
Charge	0	0	4 750	
	1/2	0,060	4 400	0,525
	1	0,128	4 080	0,540
	1 1/2	0,1875	3 800	0,535
	2	0,268	3 450	0,545
	2 1/2	0,319	3 130	0,550
	3	0,393	2 660	0,560
	3 1/2	0,470	2 270	0,550
	4	0,526	2 120	0,550
	5	0,595	1 600	0,600
	6	0,700	1 300	0,610
	8	0,736	1 120	0,605
	12	0,755	1 010	0,605
	16	0,775	840	0,595
Décharge	1	0,626	1 440	0,400
	1 1/2	0,575	1 620	0,375
	2	0,510	2 000	0,380
	2 1/2	0,500	2 060	0,365
	3	0,416	2 530	0,355
	4	0,280	3 300	0,350
	4 1/2	0,252	3 260	— 0,220 (*a*)
	5	0,168	3 800	0,110 (*b*)
	6	0,06	4 380	— 1 environ
	8	0,061	4 350	— 1 environ

(*a*) Fin du deuxième palier de décharge ; (*b*) début du deuxième palier.

3. **Interprétation des résultats et discussion.** — On remarque tout d'abord que ces électrodes sont beaucoup plus satisfaisantes que celles qui contenaient du graphite ; pour une même quantité d'hydroxyde de nickel, la capacité mise en évidence par la durée de décharge à un potentiel élevé (fig. 22) est en effet, ici, nettement supérieure ; d'autre part, le rapport O_{actif}/Ni dont la mesure a été rendue possible par l'emploi de ces électrodes frittées, atteint la valeur maximale de 0,775. Le nickel se trouve alors dans un état d'oxydation largement supérieur à celui qui correspond à l'hydroxyde de nickel (III) NiOOHβ. Nous avons effectivement contrôlé par diffraction aux rayons X que l'hydroxyde formé est bien NiOOHβ et non NiOOHγ ; cette opération étant indispensable pour donner une interprétation correcte des résultats magnétiques car les 2 hydroxydes de nickel (III) précédents n'ont pas la même susceptibilité magnétique.

L'étude magnétochimique de la charge de $Ni(OH)_2$ (fig. 21) fait apparaître des points expérimentaux

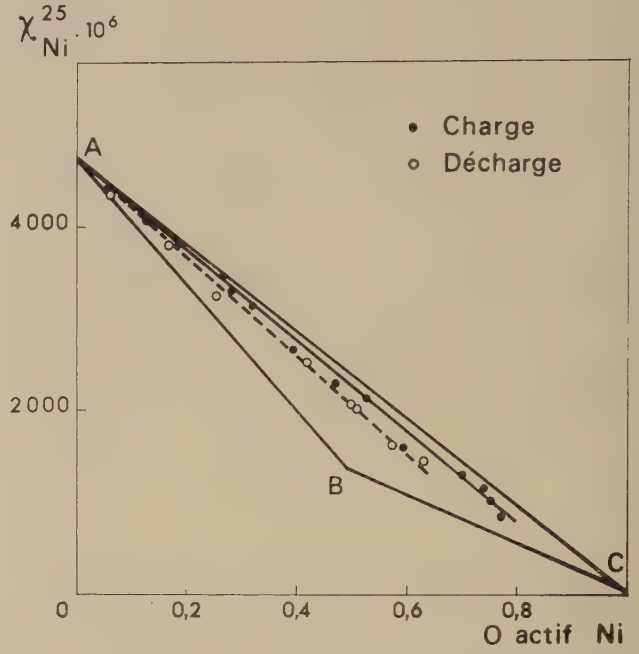


FIG. 21. — *Relation entre la susceptibilité magnétique et le degré d'oxydation des électrodes d'hydroxyde de nickel en cours de polarisation.*

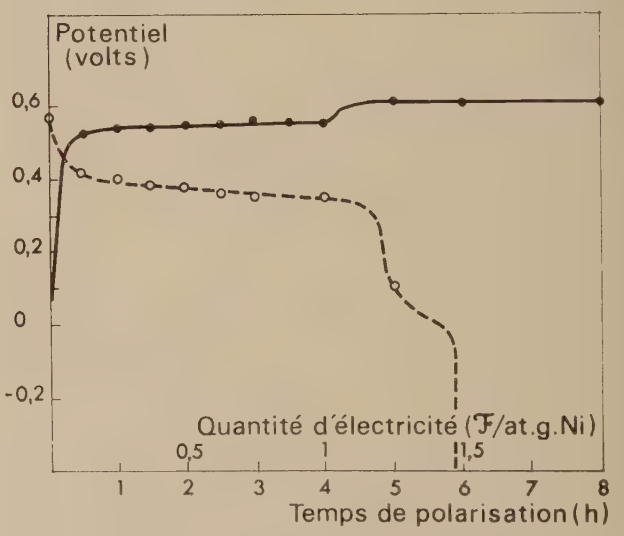


FIG. 22. — *Relation entre le potentiel et le temps de polarisation des électrodes d'hydroxyde de nickel.*

très proches du côté AC du triangle ABC identique à celui qui est représenté sur la figure 2 : on peut donc penser que $Ni(OH)_2$ est oxydé simultanément, en faible proportion en Ni (III) et en majorité en Ni (IV) ; il semble toutefois plus satisfaisant d'admettre que l'oxydation électrochimique conduit d'abord à Ni (IV)

qui, pendant que la charge se poursuit, réagit en partie sur Ni (II) pour donner une faible quantité de Ni (III) ou bien se décompose partiellement en Ni (III). Cette interprétation est conforme à la pensée de Foerster (30) et de Glemser et Einerhand (26). Briggs et ses collaborateurs (25) ont déjà trouvé dans l'électrode chargée du nickel dans ses 3 états de valence mais pensent que l'oxydation se fait en 2 étapes distinctes, d'abord l'oxydation Ni (II) → Ni (III) et ensuite Ni (III) → Ni (IV) et que la décharge est le processus inverse de la charge ; en admettant l'interprétation de Briggs, la variation magnétique au cours de la charge et de la décharge devrait suivre les segments AB et BC (fig. 21) ; nos résultats montrent que cette hypothèse est à rejeter car, dès le début de l'oxydation, les points s'écartent de AB, ce qui prouve la formation de Ni (IV).

L'interprétation de la courbe de décharge (fig. 22) qui se présente sous la forme d'un abaissement brutal du potentiel suivi de 2 paliers successifs à environ 0,4 V et 0,0 V, a fait l'objet de nombreuses controverses (1) ; nous pouvons examiner la validité ou l'incompatibilité des différentes hypothèses émises avec les résultats magnétiques obtenus.

Tout d'abord, la chute initialement brutale du potentiel à environ 0,4 V a été attribuée à la réduction de Ni (IV) en Ni (III) : dans ce cas, d'une part, le rapport O_{actif}/Ni de l'électrode dont le potentiel se situe au début du premier palier devrait être exactement égal à 0,5 ; en réalité le premier palier est atteint après environ 1/2 heure de décharge et le rapport O_{actif}/Ni est alors supérieur à 0,6 (tableau IX) ; d'autre part, les susceptibilités magnétiques devraient alors être situées sur le segment BC : or, ce n'est pas ce que l'on observe sur la figure 21. Une autre hypothèse consistait à admettre la réduction d'oxygène adsorbé sur NiOOHβ ; la détermination du degré d'oxydation et de la susceptibilité magnétique qui ne cesse de croître régulièrement au cours de la décharge montre que cette hypothèse n'est pas correcte.

Ensuite, au cours du 2e palier de décharge, il est généralement admis que NiOOHβ est réduit en $Ni(OH)_2$ ou $Ni_3(OH)_4$; en réalité, la figure 21 montre que Ni (IV) et Ni (III) sont réduits simultanément en Ni (II) et l'alignement satisfaisant des points expérimentaux indique que le rapport Ni (III)/Ni (IV) est constant pendant toute la décharge et est supérieur au rapport Ni (III)/Ni (IV) déterminé par l'alignement des points expérimentaux relatifs à la charge. Cet écart entre les proportions relatives de Ni (III) et Ni (IV) pendant la charge et la décharge, déjà mis en évidence par Briggs (25) au moyen de mesures de potentiel, peut être expliqué par une réduction initiale de Ni (IV) en Ni (III) jusqu'à ce que le rapport Ni (III)/Ni (IV) atteigne une certaine valeur, approximativement égale à 1 comme il apparaît sur la figure 21. Ceci semble montrer la relative stabilité d'un oxyde intermédiaire de formule Ni_3O_5 (ou plutôt Ni_2O_4H) qui contiendrait un mélange équiatomique de Ni (III) et Ni (IV) ; le fait que, par voie chimique, nous n'ayons pu préparer des hydroxydes de rapport O_{actif}/Ni supérieur à 0,75 (tableau III) est également en faveur de l'existence d'un tel oxyde intermédiaire.

Enfin, le 2e palier de décharge dont l'existence n'est pas obligatoirement liée à la présence du graphite dans l'électrode a été attribué soit à la réduction d'oxygène adsorbé sur $Ni(OH)_2$, soit à la réduction d'un oxyde intermédiaire $Ni_3O_2(OH)_4$; la première hypothèse ne peut être acceptée car la susceptibilité magnétique devrait alors décroître en fin de décharge ; or, la figure 21 ne montre rien d'analogue. La 2e hypothèse pourrait au contraire être correcte du point de vue magnétique mais le fait que le début et la fin de ce palier ne peuvent être reliés directement à un degré d'oxydation bien déterminé (*) et que sa longueur est très variable ne permet pas de conclure à la formation de $Ni_3O_2(OH)_4$ plutôt qu'à celle d'un autre oxyde intermédiaire quelconque. On doit, par ailleurs, noter que si l'on coupe le courant de polarisation, le potentiel primitivement situé sur ce palier, s'accroît immédiatement pour atteindre une valeur correspondant au 1er palier de décharge. Si l'on admet la formation d'un oxyde intermédiaire, on peut alors penser que celui-ci se forme superficiellement autour du grain de matière active, la partie interne dans un état d'oxydation supérieur étant protégée et isolée du processus électrolytique ; quand on coupe le courant, la conductibilité ionique s'exerçant jusqu'à l'intérieur du grain donne à l'électrode le potentiel le plus élevé correspondant au 1er palier. C'est par une interprétation du même genre que l'on trouve, par ailleurs, dans le travail de Briggs (25) que l'on peut expliquer pourquoi l'électrode complètement déchargée est encore oxydante ($O_{actif}/Ni = 0,06$) : une couche superficielle de $Ni(OH)_2$ non conducteur recouvre le grain en laissant à l'abri de la réduction électrolytique une certaine quantité d'hydroxyde supérieur qui dépend de la dimension du grain.

En résumé, on peut donner l'image suivante du processus de polarisation électrolytique de $Ni(OH)_2$ en milieu alcalin ; au cours de la charge, l'oxydation électrochimique, qui est une oxydation très puissante provoque dans le réseau cristallin de $Ni(OH)_2$ le remplacement des ions OH^- par des ions O^{--}. Cette oxydation produit une diminution du volume réticulaire de $Ni(OH)_2$, les ions Ni(III) et Ni(IV) étant plus petits que Ni(II), sans changement appréciable de la structure.

Les diffractogrammes de rayons X obtenus dans le

(*) Dans le tableau IX, nous constatons que pour une électrode imprégnée et polarisée dans certaines conditions, le début du 2e palier apparaît pour un rapport $O_{actif}/Ni = 0,168$ alors que pour une autre électrode soumise à un traitement identique, la fin du 2e palier apparaît pour $O_{actif}/Ni = 0,252$.

cas des composés les plus oxydés correspondent à ceux de NiOOHβ ; le composé Ni_2O_4H correspond simplement au remplacement de la moitié des ions OH^- de NiOOH par des ions O^{--} et ceci au sein d'une même phase. Par contre, les raies de diffraction s'élargissent et deviennent de plus en plus faibles montrant par là-même une forte distorsion dans le réseau.

Au cours de la décharge, c'est-à-dire pendant la réduction électrochimique, les ions OH^{--} se substituent aux ions O^{--} d'une manière ordonnée, de telle façon que le réseau contienne toujours la même proportion d'ions Ni(IV)/Ni(III).

CONCLUSIONS

L'oxydation chimique de l'hydroxyde de nickel par le persulfate, hypochlorite et hypobromite de sodium conduit à des hydroxydes supérieurs de nickel dans lesquels le métal est engagé à la valence 3 et 4.

L'étude cristallographique a révélé que le passage de $Ni(OH)_2$ *à* NiOOHβ *s'effectue au sein d'une même phase.*

L'étude magnétique a montré que tous les oxydants n'agissent pas de manière identique sur $Ni(OH)_2$; *le persulfate de sodium provoque en effet une oxydation progressive, le nickel passant successivement à la valeur 3 et 4 alors que l'hypochlorite et l'hypobromite de sodium oxydent simultanément* Ni (II) *en* Ni (III) *et* Ni (IV) *dont les proportions relatives peuvent être calculées à partir de la mesure de la susceptibilité magnétique et du degré d'oxydation. Bien que ces hydroxydes n'obéissent pas rigoureusement à la loi de Curie-Weiss, l'étude thermomagnétique a montré que* Ni (III) *et* Ni (IV) *possèdent respectivement 1 et 0 électron non apparié.*

La décomposition thermique de $Ni(NO_3)_2$, 6 H_2O *conduit à* NiO *en passant successivement par les phases intermédiaires* $Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O, $Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O *et* $Ni(NO_3)_2$ *sous vide et* $Ni(NO_3)_2$, 4 H_2O, $Ni(NO_3)_2$, 2 H_2O *et* $Ni(NO_3)_2$, 2 $Ni(OH)_2$ *dans l'air, et ne permet pas la préparation d'oxydes supérieurs de nickel. Les constantes magnétiques de ces nitrates de nickel ont été déterminées.*

Par action du peroxyde de sodium sur le nickel et hydrolyse, on obtient NiOOHγ *qui, comme* NiOOHβ *possède un électron non apparié.*

Enfin, nous avons réalisé l'étude magnétochimique de l'évolution des hydroxydes de nickel en cours de polarisation, soit en présence de graphite mélangé à $Ni(OH)_2$ *soit en utilisant une électrode frittée en platine imprégnée de* $Ni(OH)_2$. *Nous avons examiné la validité des différentes hypothèses émises sur le processus de polarisation électrolytique en fonction des résultats obtenus et donné une interprétation compatible avec ceux-ci du phénomène considéré.*

Nous avons ainsi constaté une profonde analogie entre l'oxydation chimique (sauf par le persulfate) et l'oxydation électrochimique de $Ni(OH)_2$ *qui se manifeste, dès le début de l'oxydation par l'apparition d'ions* Ni (IV) *mise en évidence sur les figures 2 et 21 par la position des points expérimentaux à l'intérieur du triangle ABC alors qu'au cours d'une oxydation progressive de* Ni (II) *en* Ni (III) *et* Ni (IV) *(cas du persulfate), les points s'alignent sur* AB *et* BC.

Nous soulignerons enfin l'efficacité de l'étude magnétique qui a permis de montrer l'existence de la tétravalence du nickel là où d'autres moyens d'investigation tel que l'analyse chimique ou cristallographique avaient auparavant échoué.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. LABAT. — *J. Chim. Phys.*, 1963, **60**, 1253.

(2) S. VEIL. — *C. R.*, 1924, **178**, 842 ; 1925, **180**, 211 ; *Ann. Chim.*, 1926, **5**, 135.

(3) S. S. BHATNAGAR et G. S. BAL. — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1934, **11**, 603.

(4) J. T. RICHARDSON. — *Phys. Chem.*, 1963, **67**, 1377.

(5) G. CHARLOT et D. BEZIER. — *Analyse quantitative minérale*, édit., Masson et Cie, Paris, 1955.

(6) WEISS. — *J. Phys. et Rad.*, 1911, **5**, 744 et 895.

(7) A. PACAULT, A. VANKERCKHOVEN, J. HOARAU et J. JOUSSOT-DUBIEN. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 470, voir aussi A. BOY : *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1961.

(8) P. W. SELWOOD. — *Magnetochemistry* ; Interscience Publishers Inc., New York, 1956.

(9) J. BESSON. — *Ann. Chim.*, 1947, **2**, 527 ; *Thèse*, Paris, 1947.

(10) O. GLEMSER et J. EINERHAND. — *Z. anorg. chem.*, 1950, **261**, 26 et 43.

(11) J. LABAT et A. PACAULT. — *C. R.*, 1964, **258**, 4963.
(12) A. PACAULT, J. DUCHENE, J. BAUDET. — *C. R.*, 1960, **250**, 3641, voir aussi A. BOY, *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux, 1961.
(13) W. FEITKNECHT, H. R. CHRISTEN et H. STUDER. — *Z. anorg. allg. chem.*, 1956, **283**, 88.
(14) H. BODE. — *Angew. Chem.*, 1961, **16**, 553.
(15) J. H. VAN VLECK. — *The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, 1932.
(16) J. VAN DEN HANDEL, H. M. GIJSMAN et N. J. POULIS. — *Physica*, 1952, **18**, 862.
(17) B. CABRERA et A. DUPÉRIER. — *An. Fis. y Quim.*, 1931, **29**, 1.
(18) A. SERRES. — *Ann. Phys.* 1933, **20**, 441.
(19) L. D. DYER, B. S. BORIE et G. P. SMITH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1499.
(20) D. WIEGEL, B. IMELIK et P. LAFFITTE. — *Bull. Soc. Chim.*, **1962**, 345 et 544.
(21) M. LE BLANC et H. SACHSE. — *Z. Elektrochem.*, 1926, **32**, 58 et 204 ; *Z. anorg. chem.*, 1927, **168**, 15.
(22) G. FOEX, C. J. GORTER et L. J. SMITS. — *Constantes sélectionnées ; diamagnétisme et paramagnétisme.* Ed. Masson et Cie, Paris, 1957.
(23) R. B. JANES. — *Phys. Rev.* 1935, **48**, 78.
(24) N. PERAKIS, J. WUCHER, A. SERRES, G. PARRAVANO. — *Colloque National du magnétisme*, Strasbourg, juillet 1957.
(25) G. W. D. BRIGGS, E. JONES et W. F. K. WYNNE-JONES. — *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1433 ; 1956, **52**, 1260 et 1272.
(26) O. GLEMSER et J. EINERHAND. — *Z. Elektrochem.*, 1950, **54**, 302.
(27) S. H. FALK. — *J. Elektrochem. Soc.*, 1960, **107**, 661.
(28) A. MERLIN et S. TEICHNER. — *C. R.*, 1953, **236**, 1892.
(29) J. ZEDNER. — *Z. Elektrochem.*, 1905, **11**, 809 ; 1906, **12**, 463 ; 1907, **13**, 752.
(30) F. FOERSTER. — *Z. Elektrochem.*, 1907, **13**, 414 ; 1908, **14**, 285.

APPENDICE

METHODE DE MESURE DE LA SUSCEPTIBILITE DES CONSTITUANTS D'UN MILIEU HETEROGENE

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 258, p. 4963-4966 (20 mai 1964). Groupe 7.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode de mesure de la susceptibilité magnétique des constituants d'un milieu hétérogène.* Note (*) de MM. **Jean Labat** et **Adolphe Pacault**, présentée par Paul Pascal.

La méthode que nous proposons permet de mesurer la susceptibilité magnétique d'une phase dispersée dans une autre phase telle qu'une substance pulvérulente dans un milieu liquide (ou gazeux) ou un précipité au sein de la liqueur mère. Elle permet, par exemple, de caractériser par sa susceptibilité un précipité instable; c'est ainsi qu'elle a été plus particulièrement utilisée pour mettre en évidence la présence d'un oxyde diamagnétique du nikel tétravalent lors de la précipitation des hydroxydes de nickel paramagnétiques obtenus en oxydant une solution de nitrate de nickel (1).

Cette méthode est une extension de la méthode de Gouy (2) et consiste fondamentalement à calculer l'énergie magnétique d'une substance, homogène ou non, au cours de son déplacement d'une zone de champ magnétique uniforme à une zone de champ magnétique nul.

La substance dont on veut mesurer la susceptibilité volumique K. est contenue dans un tube cylindrique de section s suspendu au fléau d'une balance et pouvant se déplacer dans l'air de susceptibilité volumique K_a, suivant l'axe Ox, entre les poles d'un aimant dont le champ H est fonction de x. La base du tube est repérée par rapport à l'origine O par la variable x et la variable z fixe la position d'un élément de volume $dv = s\,dz$ de substance par rapport à la base du tube, pris pour origine des z (*fig.* 1).

La méthode consiste à mesurer la force magnétique F_x lorsque la base du tube occupe les positions successives $x = 0, x_1, x_2, \ldots, x_p$ et à tracer la courbe F_x en fonction de x dont un exemple est la courbe C (*fig.* 2) (3). La surface $S = S_1 - S_2$ comprise entre cette courbe et l'axe des x est facilement mesurable et peut s'exprimer en fonction de K.

En effet, lorsque le tube est dans la position x, l'élément de volume dv est soumis à la force

$$dF_z = \frac{s}{2}(K_z - K_a)\frac{\partial H^2(z+x)}{\partial z}dz,$$

K_z étant la susceptibilité volumique de la substance à la cote z : elle est fonction de z si la substance est hétérogène. Le champ est fonction de $x + z$.

La force agissant sur l'ensemble de la substance est alors

$$F_x = \frac{s}{2}\int_{z=0}^{z=} (K_z - K_a)\frac{\partial H^2(z+x)}{\partial z}dz,$$

$z = l$ étant le niveau supérieur de la substance.

La surface S est, par définition,

$$S = \int_{x=0}^{x=x_p} F_x \, dx,$$

$$S = \frac{s}{2} \int_{z=0}^{z=l} (K_z - K_a) \left(\int_{x=0}^{x=x_p} \frac{\partial H^2 (z+x)}{\partial z} dx \right) dz = - \frac{s}{2} \int_{z=0}^{z=l} (K_z - K_a) H^2 (z+o) \, dz$$

car

$$\frac{\partial H^2 (z+x)}{\partial z} = \frac{\partial H^2 (z+x)}{\partial x}$$

et $H = o$ pour $x = x_p$, condition imposée dans la méthode.

Précisons maintenant le mode opératoire en prenant l'exemple précis de la détermination de la susceptibilité magnétique des hydroxydes de nickel obtenus par précipitation d'une solution de nitrate de nickel par

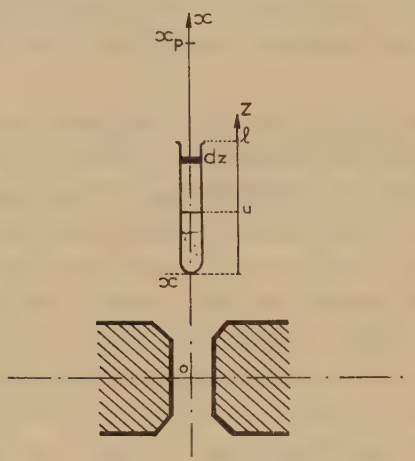


Fig. 1.

un large excès d'une solution oxydante. La précipitation est faite dans le tube de mesure, le précipité se localise dans le fond du tube. On désigne par $z = u$ un niveau arbitrairement choisi dans le domaine de la solution homogène stable α dont la susceptibilité magnétique K_α peut être déterminée par la méthode classique au cours d'une mesure indépendante de celle-ci.

On a remarqué que S ne dépend que de $H(z + o)$.

On fait en sorte que le précipité soit dans une zone de champ uniforme lorsque $x = o$ puisque S ne dépend que de $H(z + o)$. Dans ces conditions, orsque $o < z < u$:

$$H_z = H_0 \qquad \text{et} \qquad K_z = f(z)$$

et lorsque $u < z < l$:

$$H_z = f(z) \qquad \text{et} \qquad K_z = K_\alpha = \text{Cte.}$$

La surface S s'exprime alors de la façon suivante :

$$S = - \frac{s}{2} H_0^2 \int_{z=0}^{z=u} (K_z - K_a) \, dz + (K_\alpha - K_a) \int_{z=u}^{z=l} H_z^2 \, dz,$$

K_z est la susceptibilité au niveau z du milieu hétérogène constitué de la phase solide β (c'est-à-dire du précipité proprement dit) mélangée à la phase α.

On recommence la même expérience avec la phase α seule, on obtient la courbe C′ qui permet d'évaluer la surface S′

$$S' = -\frac{s}{2}(K_\alpha - K_u)\left[\int_{z=0}^{z=u} H_z^2\, dz + \int_{z=u}^{z=} H_z^2\, dz\right] = -\frac{s}{2}(K_\alpha - K_u)\left[H_0^2 u + \int_{z=u}^{z=l} H_z^2\, dz\right],$$

d'où

$$S - S' = \mathcal{S} = -\frac{s}{2} H_0^2 \left[\int_{z=0}^{z=u} K_z\, dz - K_\alpha u\right].$$

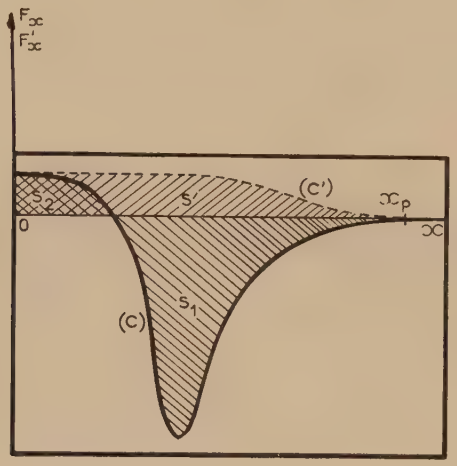


Fig. 2.

Le volume élémentaire $s\,dz$ du milieu hétérogène contient une masse dm_z du milieu constitué de $dm_{\alpha(z)}$ et de $dm_{\beta(z)}$: $dm_z = dm_{\alpha(z)} + dm_{\beta(z)}$. Les susceptibilités sont reliées par l'expression :

$$dm_z \chi_z = dm_{\alpha(z)} \chi_\alpha + dm_{\beta(z)} \chi_\beta$$

en désignant par χ_α et χ_β les susceptibilités massiques de α et β qui sont indépendantes de z. Si m_α et m_β sont les masses respectives de α et de β contenues dans le volume us, on peut écrire :

$$s\int_{z=0}^{z=u} K_z\, dz = \int_{z=0}^{z=u} \chi_z\, dm_z = \chi_\alpha m_\alpha + \chi_\beta m_\beta,$$

car $K = \chi\rho$, ρ étant la masse volumique.

D'où

$$\mathcal{S} = -\frac{H_0^2}{2}[(m_\alpha \chi_\alpha + m_\beta \chi_\beta) - K_\alpha us] = \frac{H_0^2}{2} m_\beta \left(\chi_\alpha \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} - \chi_\beta\right),$$

car $m_\alpha = \rho_\alpha[su - (m_\beta/\rho_\beta)]$, expression obtenue en écrivant que m_α est le produit de la masse volumique ρ_α par le volume effectivement occupé

par le constituant α, différence entre le volume total *su* et le volume m_β/ρ_β qui serait occupé par β s'il était seul.

L'élimination de H_0^2 peut se faire grâce à une mesure relative. On remplit le tube d'une masse m_R d'un corps de référence, l'eau par exemple, dont la susceptibilité K_R est connue, jusqu'à un niveau w situé dans la zone uniforme du champ magnétique (w peut être différent de u). On trace la courbe C_R et l'on mesure la surface S_R. On refait enfin une dernière manipulation avec le tube plein du milieu, en général l'air saturé de vapeur d'eau, qui surmontait l'eau dans l'expérience précédente. On trace alors la courbe C'_R qui conduit à la surface S'_R. La surface $\mathcal{S}_R$ est obtenue par l'équation

$$S_R - S'_R = \mathcal{S}_R = \frac{H_0^2}{2} m_R \left(\frac{K_a}{\rho_R} - \chi_R \right) \quad (^5)$$

dans laquelle R et a remplacent β et α de l'équation donnant $\mathcal{S}$.

D'où

$$\chi_\beta = \frac{\mathcal{S}}{\mathcal{S}_R} \frac{m_R}{m_\beta} \left(\chi_R - \frac{K_a}{\rho_R} \right) + \chi_\alpha \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta}.$$

On constate donc qu'il est possible de déterminer par cette méthode (6) la susceptibilité d'un composé, ici un précipité β, réparti de façon non uniforme au sein d'un milieu liquide α. Ce procédé est à recommander chaque fois que le précipité qu'on veut étudier est instable, difficile à isoler et à sécher. Il a permis de mettre en évidence un oxyde du nickel tétravalent comme on le montrera dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 4 mai 1964.

(1) J. Labat, *Ann. Chimie* (sous presse); *Thèse d'État*, Bordeaux, 1964.

(2) A. Pacault, *Mesures et Analyses* (Extrait de *Techniques de l'Ingénieur*, 1, n° 13, 1962, p. 2060).

(3) A. Thorpe et F. E. Senftle, *Rev. Scient. Instr.*, 30, 1959, p. 1006; G. A. Candela et R. E. Mundy, *I. R. E. Trans. on Instrumentation*, 1, 1962, p. 106; *Rev. Scient. Instr.*, 32, 1961, p. 1056.

(4) Cette courbe est obtenue en déplaçant, grâce à un cric, l'électroaimant par rapport au tube de mesure, ce qui permet d'éviter toute manipulation de l'échantillon.

(5) Cette manière de procéder par différence permet d'éliminer la force agissant sur la matière du tube contenant l'échantillon, c'est la raison pour laquelle nous avons simplifié les équations en ne l'y faisant pas figurer.

(6) Un procédé du même genre a été décrit par Thorpe et Senftle (3) pour mesurer de façon absolue la susceptibilité de milieux homogènes au moyen d'une mesure de champs magnétiques.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Bordeaux-Talence, Gironde.*)

166600. — Imp. Gauthier-Villars & C^ie, 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6^e).
Imprimé en France.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION MISE AU POINT SUR LA PREPARATION ET LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES OXYDES SUPERIEURS DE NICKEL.

- Etude des oxydes préparés par voie humide
- Etude des oxydes préparés par voie sèche

Comportement électrochimique des oxydes de nickel

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES HYDROXYDES DE NICKEL

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETOCHIMIQUE DES HYDROXYDES DE NICKEL PREPARES PAR VOIE HUMIDE.

Préparation

- Analyse

Propriétés magnétiques

1) Etude magnétique à température ambiante
2) Etude thermomagnétique

- Interprétation des résultats et discussion

1) Etude aux rayons X
2) Etude magnétique à température ordinaire
3) Etude magnétique en fonction de la température

DEUXIEME PARTIE - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETOCHIMIQUE DES OXYDES ET HYDROXYDES DE NICKEL PREPARES PAR VOIE SECHE.

Décomposition de $Ni(NO_3)_2, 6H_2O$ sous vide

1) Mode opératoire
2) Analyse
3) Propriétés magnétiques

- Décomposition de $Ni(NO_3)_2, 6H_2O$ dans l'air

Préparation de NiOOH γ

Interprétation des résultats et discussion

1) Décomposition du nitrate de nickel hexahydraté

a) Etude chimique et cristallographique

b) Etude magnétique à température ordinaire
c) Etude magnétique en fonction de la température

2) Oxydation du nickel par le peroxyde de sodium

TROISIEME PARTIE - ETUDE MAGNETOCHIMIQUE DES TRANSFORMATIONS ELECTROCHIMIQUES DE L'HYDROXYDE DE NICKEL EN MILIEU ALCALIN.

- Etude de $Ni(OH)_2$ mélangé à du graphite

1) Elaboration d'une cellule de polarisation
2) Montage de la cellule sur une balance magnétique
3) Résultats préliminaires
4) Etude quantitative
5) Interprétation des résultats et discussion

Etude de $Ni(OH)_2$ imprégné dans des électrodes de platine fritté.

1) Mode opératoire
2) Résultats
3) Interprétation des résultats et discussion

CONCLUSIONS

APPENDICE METHODE DE MESURE DE LA SUSCEPTIBILITE DES CONSTITUANTS D'UN MILIEU HETEROGENE.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LA THEORIE DU CHAMP DES LIGANDES APPLIQUEE AU MAGNETISME DES ELEMENTS DE TRANSITION

Vu et approuvé
Bordeaux, le 6 novembre 1964
Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le 10 novembre 1964
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN